

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 5

SUR QUELQUES SELS MINÉRAUX
OU ORGANIQUES
DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE
ET DE L'ACIDE DIODO-3-5-SALICYLIQUE

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le février 1934

PAR

Pierre HÉBERT

JURY { MM. BOUGAULT..... *Président.*
 DELABY..... *Professeur.*
 BEDEL..... *Agrégé.*

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS

ÉDITEURS

20, rue Soufflot, PARIS (V^e)

1934

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 5

SUR QUELQUES SELS MINÉRAUX
OU ORGANIQUES
DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE
ET DE L'ACIDE DIODO-3-5-SALICYLIQUE

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le février 1934

PAR

Pierre HÉBERT

JURY { MM. BOUGAULT..... *Président.*
 DELABY..... *Professeur.*
 BEDEL..... *Agrégé.*

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS

ÉDITEURS

20, rue Soufflot, PARIS (V^e)

1934

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUÉRIN, Doyen, O. ✱, ① I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. ✱, ① I.
P. DESPORT, Secrétaire, ✱, ① I.

Professeurs

MM. GUÉRIN, O. ✱, ① I. Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut,
G. O. ✱, ① I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ① I. Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ① I. Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ① I. Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, ① I. Chimie analytique.
GORIS, ✱, ① I. Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ① I. Physique.
DAMIENS, ✱, ① I. Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ① I. Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ① I. Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ✱, ① I. Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ① I. Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ① I. Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ① I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. ✱, ① I.
GUERBET, O. ✱, ① I.

Chargés de cours

MM. Marc HONNORAT, ✱, ① I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ① I. Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ① I. Minéralogie.
PICON, ① I. Chimie minérale.
BACH, ① I. Microbiologie.

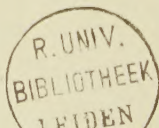
Agrégés en exercice

MM. DELABY, ✱, ① I.	MM. MASCRÉ, ① I.	MM. BEDEL, ① I.
PICON, ① I.	FLEURY, ① I.	RÉGNIER, ① I.
	BACH, ① I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ① I., agrégé, chargé des T. P. de
1^{re} année Chimie générale.
FLEURY, ① I. et RÉGNIER, ① I., agrégés,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, ① I. Micrographie.
LEROUX, ① I. Physique.
DEVAL, ✱, ① I. Microbiologie.
DELABY, ✱, ① I., PICON, ① I. et
MASCRÉ, ① I., agrégés, chargés des . . . Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ① I.



A Monsieur le Professeur BOUGAULT

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

PHARMACIEN DE L'HOPITAL DE LA CHARITÉ

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage de respectueuse reconnaissance

A MON PÈRE

Monsieur B. HÉBERT, Docteur en Pharmacie

A MA MÈRE

Témoignage de mon affectueuse reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA FEMME

MEIS ET AMICIS

SUR QUELQUES SELS MINÉRAUX OU ORGANIQUES DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE ET DE L'ACIDE DIODO-3-5-SALICYLIQUE

INTRODUCTION

MM. P. Brenans et C. Prost ⁽¹⁾ ont fait une étude assez complète de l'acide iodo-5-salicylique, de l'acide iodo-3-salicylique, de l'acide diiodo-3-5-salicylique, composés déjà connus.

Ils ont obtenu l'acide iodo-4-salicylique non encore décrit.

Ils ont préparé les éthers éthylique et acétique de ces dérivés iodés afin de mieux les identifier.

Si quelques sels minéraux de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3-5-salicylique ont été décrits par différents auteurs, aucun sel organique de ces acides iodés n'a été préparé.

Aussi, nous avons entrepris, sur les conseils de M. Brenans, de préparer certains sels minéraux non encore obtenus et quelques sels organiques de ces acides iodosalicyliques.

Dans ce mémoire, nous rappellerons d'abord les travaux des auteurs concernant la préparation de l'acide iodo-5-salicylique, la préparation de l'acide diiodo-3-5-salicylique et celle de quelques-uns de leurs sels minéraux. Nous exposerons ensuite nos recherches relatives à la préparation de ces acides iodés et à la préparation de quelques-uns de leurs sels.

(¹) MM. P. BRENANS et C. PROST, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1226 et 1924, t. 178, p. 1010 ; C. PROST, *Thèse Doct. Pharmacie*, Paris, 1924.

Nous adressons à M. le Professeur Bougault qui s'est intéressé à notre travail et qui nous a fait l'honneur de présider cette thèse, nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

Nous remercions très vivement MM. les Professeurs Delaby et Bedel d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury appelé à juger cette thèse.

Ce travail a été effectué au Dispensaire de l'Assistance Publique du XIV^e arrondissement de Paris dans le laboratoire de M. P. Brenans, Docteur ès Sciences Physiques, Assistant à la Faculté de Pharmacie, Pharmacien des Dispensaires de l'Assistance Publique, Chevalier de la Légion d'Honneur.

Nous prions le Maître érudit et dévoué que fut M. P. Brenans de bien vouloir agréer ici l'hommage de notre profond respect et l'assurance de notre vive gratitude pour les précieux conseils qu'il nous a sans cesse prodigués.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE

- I. — Travaux de Lautemann relatifs à la préparation, aux propriétés et à la constitution de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3,5-salicylique. Préparation des sels de baryum, des sels d'ammonium, des sels de sodium, des sels d'argent de ces acides salicyliques iodés; année 1861.
- II. — Recherches de Kekulé concernant le mode d'action de l'iode sur l'acide salicylique; année 1864.
- III. — Note de Liechti relative à la préparation, par le procédé de Kekulé, et aux propriétés de ces acides iodosalicyliques. — Sels de baryum, d'ammonium, de potassium, de sodium; année 1869-1870.
- IV. — Note de Demole relatant la préparation et les propriétés de l'acide iodosalicylique et de l'acide diiodosalicylique; année 1874.
- V. — Travail de Weselsky. Nouvelle méthode de préparation de ces acides iodosalicyliques; année 1874.
- VI. — Note de Birbaum et Reindern relative à l'action de l'iode sur le salicylate d'argent; année 1882.

- VII. — Note de Miller concernant la préparation et la constitution de l'acide iodo-5-salicylique et l'acide diiodo-3.5-salicylique ; année 1883.
- VIII. — Travail d'Otto Dimroth relatif à la préparation de l'acide iodo-salicylique à partir du salicylate de mercure ; année 1902.
- IX. — Méthode nouvelle de préparation de l'acide diiodo-3.5-salicylique par l'action du chlorure d'iode sur l'acide salicylique ; année 1920.
- X. — Travaux de MM. Brenans et ses élèves, relatifs à la préparation, aux propriétés et à la constitution de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique ; 1924 à 1928.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

- I. — Préparation de l'acide iodo-5-salicylique mélangé d'acide diiodo-3.5-salicylique et séparation de ces acides au moyen de leurs sels de manganèse.
- II. — Préparation de l'acide diiodo-3.5-salicylique mélangé d'une faible proportion d'acide iodo-5-salicylique.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE QUELQUES SELS MINÉRAUX DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE ET DE L'ACIDE DIODO-3.5-SALICYLIQUE

Généralités.

- I. — Préparation et analyse de l'iodo-5-salicylate de mercure.
- II. — Préparation et analyse du diiodo-3.5-salicylate de mercure.
- III. — Préparation et analyse du diiodo-3.5-salicylate de bismuth.
- IV. — Préparation et analyse du diiodo-3.5-salicylate d'aluminium.
- V. — Préparation et analyse du diiodo-3.5-salicylate de zinc.
- VI. — Préparation et analyse de l'iodo-5-salicylate de manganèse.
- VII. — Préparation et analyse du diiodo-3.5-salicylate de manganèse.
- VIII. — Préparation et analyse de l'iodo-5-salicylate basique de magnésium.
- IX. — Préparation et analyse du diiodo-3.5-salicylate de lithium.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DE QUELQUES SELS ORGANIQUES DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE ET DE L'ACIDE DIIDO-3,5-SALICYLIQUE

Généralités.

- I. — Préparation et dosage de l'iodo-5-salicylate d'antipyrine.
- II. — Préparation et dosage du diiodo-3,5-salicylate d'antipyrine.
- III. — Préparation et dosage de l'iodo-5-salicylate neutre de quinine.
- IV. — Préparation et dosage du diiodo-3,5-salicylate neutre de quinine.
- V. — Préparation et dosage de l'iodo-5-salicylate neutre de strychnine.
- VI. — Préparation et dosage du diiodo-3,5-salicylate de strychnine.

CONCLUSIONS

PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE

Lautemann ⁽¹⁾ fut le premier chimiste qui prépara l'acide iodo-5-salicylique et l'acide diiodo-3-5-salicylique, sans toutefois établir la véritable constitution de ces acides iodés.

En chauffant jusqu'à la fusion un mélange de deux équivalents d'iode pulvérisé avec un équivalent d'acide salicylique, Lautemann dit avoir obtenu un mélange d'acide salicylique monoiodé, d'acide diiodé, d'acide triiodé avec de l'iode et de l'acide salicylique qui n'ont pas réagi.

Pour séparer ces corps, il traite la masse fondue par de la potasse diluée qui entraîne en solution les dérivés iodés sans dissoudre un corps rouge insoluble appelé diiodo-phénylène-oxyde ($C_6H_2I_2O$), résultant de l'action de la potasse sur le phénol triiodé.

La solution alcaline portée à l'ébullition est traitée par l'acide chlorhydrique. Tandis que l'acide salicylique qui n'a pas réagi reste dissous, les acides iodosalicyliques et le phénol triiodé provenant, d'après l'auteur, de l'acide triiodosalicylique par perte d'anhydride carbonique sont précipités de la liqueur alcaline, et se rassemblent en un liquide huileux qui se prend en une masse cristalline par refroidissement. Lautemann traite la masse cristalline par une solution de carbonate de sodium et neutralise exactement la liqueur par l'acide chlorhydrique; dans ces conditions, le triiodophénol précipite. La solution neutralisée donne par concentrations successives des cris-

(¹) LAUTEMANN, *Lieb. Ann.*, 1861, t. 120, p. 299.

taux de diiodosalicylate de sodium, puis de monoiodosalicylate de sodium. Lautemann décompose séparément ces deux sels de sodium encore impurs par l'acide chlorhydrique et transforme les acides libres ainsi obtenus en sels de baryum par ébullition en milieu aqueux, avec le carbonate de baryum. La solubilité très faible du diiodosalicylate de baryum permet de séparer l'acide salicylique diiodé de l'acide monoiodé dont le sel de baryum est assez soluble.

Le rendement obtenu par Lautemann fut mauvais.

L'acide salicylique monoiodé décrit par cet auteur est un produit blanc, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 196°.

L'acide salicylique monoiodé ainsi obtenu serait d'après Lautemann l'isomère C^6H^3 (I) (OH) (CO²H), car par fusion avec la potasse il se transforme en un acide oxysalicylique (point de fusion : 193°) qui, chauffé vers 210°-212°, donne de la pyrocatéchine mélangée d'hydroquinone formée, d'après l'auteur, aux dépens de la pyrocatéchine par la migration d'un de ses oxhydryles phénoliques.

Lautemann a décrit le sel de baryum, le sel d'ammonium, le sel d'argent de l'acide iodosalicylique.

L'acide diiodosalicylique de Lautemann est un corps blanc, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Dès 212°, il brunit en se décomposant.

Chauffé avec de la potasse, il se transforme en un mélange d'acide gallique et de pyrogallol.

Lautemann a préparé le sel de baryum, le sel d'ammonium, le sel d'argent, le sel de sodium de cet acide salicylique diiodé.

L'acide salicylique triiodé de Lautemann donnant naissance d'après cet auteur au triiodo-2-4-6-phénol ne peut pas exister, ainsi que l'a montré M. Bougault⁽¹⁾.

Lautemann admet qu'en chauffant de l'iode avec l'acide salicylique, l'iode se substitue à l'hydrogène en donnant un acide salicylique iodé sans indiquer ce que devenait l'atome d'hydrogène ainsi substitué.

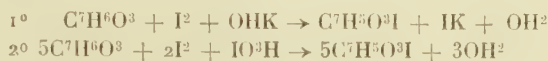
C'est Kekulé⁽²⁾ qui montra que les composés iodés obtenus par le procédé de Lautemann se formaient seulement quand on traitait le mélange d'iode et d'acide salicylique par les alcalis.

(1) BOUGAULT, *J. Pharm. et Chim.*, 1908, (6), t. 28, p. 145.

(2) KÉKULÉ, *Am. der Chem. und Pharm.*, 1864, t. 131, p. 221.

Kekulé prépara aussi, en faisant réagir l'iode et l'acide iodique sur l'acide salicylique, les dérivés iodés, obtenus par Lautemann.

Cet auteur interprète la formation des acides iodosalicyliques par les réactions :



D'après Kékulé l'iode se substitue à l'hydrogène de certains composés organiques en donnant des dérivés iodés ; l'hydrogène déplacé s'unit à un autre atome d'iode et l'acide iodhydrique formé nécessite une troisième substance capable de le transformer en iodure ou capable de l'oxyder, rôle rempli par un hydrate d'oxyde alcalin ou par l'acide iodique.

Liechti ⁽¹⁾ en employant le procédé de Kékulé à l'iode et à l'acide iodique obtint un mélange d'acide salicylique monoiodé et d'acide salicylique diiodé qu'il sépare en les transformant en sels de sodium.

Le sel de sodium de l'acide diiodé cristallise d'abord, puis le sel de l'acide monoiodé, plus soluble, cristallise ensuite.

L'acide salicylique monoiodé de Liechti cristallise anhydre et fond à 184°.

Cet auteur a préparé le sel de baryum $(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3\text{I})^2\text{Ba}$, 4OH^2 , le sel d'ammonium $2(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3\text{INH}^1)$, 7OH^2 , le sel de potassium $\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3\text{IK}$, 3OH^2 , le sel de sodium $\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3\text{INa}$.

L'acide salicylique diiodé de cet auteur est cristallisé anhydre ; il commence à brunir sans fondre vers 193° et dégage des vapeurs d'iode à partir de 197°.

Il a préparé le sel de baryum $(\text{C}^7\text{H}^3\text{O}^3\text{I}^2)^2\text{Ba}$, 3OH^2 solubles dans 1.350 parties d'eau seulement, le sel de potassium $\text{C}^7\text{H}^3\text{O}^3\text{I}^2\text{K}$ et le sel de sodium $2(\text{C}^7\text{H}^3\text{O}^3\text{I}^2\text{Na})$, 5OH^2 soluble dans 49,5 parties d'eau à 20°.

Demole ⁽²⁾ en utilisant l'action de l'iode et de l'acide iodique sur l'acide salicylique a obtenu, à côté de l'acide salicylique monoiodé fondant, comme celui de Liechti, à 184°, un acide diiodé qui, exempt d'acide monoiodé, fond entre 220° et 230°, en se décomposant.

Weselsky ⁽³⁾ a imaginé une méthode d'ioduration qui consiste à

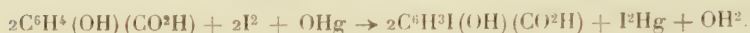
(1) LIECHTI, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1869-1870, suppl. 7, p. 133.

(2) DEMOLE, *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 1436.

(3) WESELSKY, *Ann. der Chem.*, 1874, t. 174, p. 99.

faire réagir à froid l'iode et l'oxyde jaune de mercure, sur les acides oxybenzoïques en solution dans l'alcool.

Cette action est représentée par l'équation :



En employant ainsi une molécule d'iode pour une molécule d'acide salicylique, on obtient de l'acide salicylique monoiodé mélangé d'une faible quantité d'acide diiodé. En faisant réagir, d'après la même méthode, deux molécules d'iode sur une molécule d'acide salicylique, on obtient surtout l'acide diiodé et des traces d'acide monoiodé.

Pour séparer les deux acides salicyliques iodés formés dans chaque réaction, on distille leur solution alcoolique séparée du biiodure de mercure, puis traite le résidu de la distillation de l'alcool, qui constitue le mélange des deux acides iodés souillés par un peu de biiodure, par une solution chaude très étendue de carbonate de sodium.

La solution alcaline filtrée est acidulée par l'acide chlorhydrique ; les acides iodés ainsi précipités sont dissous dans l'éther. On distille l'éther, puis les acides iodés constituant le résidu de la distillation sont séparés à l'état de sels de baryum.

Les acides iodés précipités de leurs sels de baryum présentent exactement les propriétés que Lautemann leur a attribuées.

Birbaum et Reindern ⁽¹⁾ dans l'action violente de l'iode sur le salicylate d'argent ont obtenu à côté d'un acide salicylique monoiodé fusible à 196° un acide diiodé qui se décompose sans fondre à 212°.

Les résultats obtenus par les auteurs précédents étant contradictoires, Miller ⁽²⁾ reprit l'étude de l'action de l'iode sur une solution alcoolique d'acide salicylique, réaction déjà étudiée par Lautemann.

Les produits iodés de la réaction sont transformés en sels de baryum ; le sel de baryum de l'acide diiodosalicylique, presque insoluble, est séparé des sels de baryum des acides monoiodés formés en même temps. Il n'arrive pas à isoler ces derniers sels de baryum à l'état pur car le point de fusion des acides iodosalicyliques libérés de ces sels varie de 171° à 184°. En effectuant des cristallisations fractionnées du mélange des isomères monoiodés dans l'eau, il parvint

(1) BIRBAUM et REINDERN, *D. Ch. G.*, 1882, t. 15, p. 458.

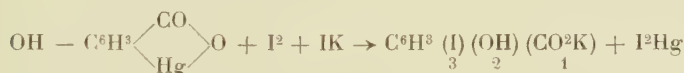
(2) MILLER, *Ann. der Chem.*, 1883, t. 220, p. 118.

après un travail laborieux à séparer deux acides salicyliques mono-iodés.

Le moins soluble fond à 197° ; il est anhydre. Fondu avec de la potasse, il donne l'acide oxysalicylique $C^6H^3(OH)_2(CO^2H)_1$ de point de fusion 199°-200°. Ce dernier composé soumis à la distillation sèche se transforme en hydroquinone. Cet acide iodosalicylique est l'isomère $C^6H^3(I)_2(OH)_1(CO^2H)_1$.

L'isomère le plus soluble fond à 198°. Par fusion alcaline il se change en acide pyrocatechine-carbonique $C^6H^3(OH)_2(CO^2H)_1$ fusible à 204° qui, chauffé à une température un peu supérieure à son point de fusion, fournit de la pyrocatechine. Cet acide salicylique monoiodé constituerait l'isomère $C^6H^3(I)_2(OH)_1(CO^2H)_1$.

D'après Otto Dimroth⁽¹⁾, quand on verse une solution d'iode ioduré dans une suspension aqueuse de salicylate de mercure jusqu'à ce qu'une molécule d'iode soit mise en réaction avec une molécule du sel de mercure, on obtient de l'orthoiodosalicylate de potassium et du biiodure de mercure.



L'acide salicylique monoiodé isolé de son sel de potassium fond à 197°-198°. C'est pour l'auteur l'acide iodosalicylique $C^6H^3(I)_2(OH)_1(CO^2H)_1$ car, fondu avec la potasse, il se transforme en acide pyrocatechine-carbonique.

MM. P. Brenans et B. Rapilly⁽²⁾ ont montré que l'action de l'iode ioduré sur le salicylate de mercure de Dimroth fournissait l'acide iodo-5-salicylique avec un peu de l'acide diiodo-3-5-salicylique.

V. Cofman⁽³⁾ obtient, en faisant réagir du chlorure d'iode sur l'acide salicylique, un acide diiodé qui fond à 228°-230°. L'auteur le considère sans preuve à l'appui comme l'isomère $C^6H^2(I^2)_{3,5}(OH)_2(CO^2H)_1$.

(1) OTTO DIMROTH, *D. Ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2873.

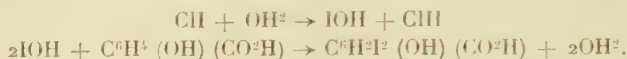
(2) P. BRENANS et B. RAPILLY, *C. R.*, 1931, t. 193, p. 55.

(3) V. COFMAN, *Gazz. Chim. Ital.*, 1920, t. 50 (2), p. 296.

V. Cofman mélange une solution de 14 gr. d'acide salicylique dans 50 cm³ d'acide acétique avec une solution de 18 gr. de chlorure d'iode dans 50 cm³ d'acide acétique, puis il étend la liqueur avec 400 cm³ d'eau.

L'acide salicylique diiodé précipité est cristallisé dans l'acide acétique. Cet acide diiodé ainsi purifié fond à 228°-230° en se décomposant.

Cet auteur interprète la formation de cet isomère diiodé à partir du chlorure d'iode par les équations :



D'après lui, il ne peut pas se produire dans cette réaction d'acide salicylique monoiodé, en raison de la présence d'acide chlorhydrique qui agirait sur l'acide salicylique monoiodé à la façon de l'acide iodhydrique.

C'est que Kékulé (*loc. cit.*) dont il admet l'assertion, a indiqué que l'acide iodhydrique et l'acide monoiodé réagissent d'après l'équation



Cofman a constaté, par contre, que l'acide iodhydrique est sans action sur l'acide diiodé.

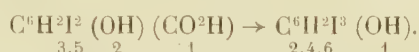
En répétant l'expérience de ce chimiste, MM. P. Brenans et C. Prost (¹) ont obtenu, en employant, comme lui, une molécule de chlorure d'iode pour une molécule d'acide salicylique, non seulement l'acide diiodo-3.5-salicylique, mais aussi l'acide iodo-5-salicylique. En employant deux molécules de chlorure d'iode pour une d'acide salicylique, ils ont obtenu presque uniquement l'acide diiodé.

L'acide monoiodé ainsi obtenu est bien l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3(\text{I})(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})$ caractérisé par son éther acétique fondant à 153°.

L'acide diiodé formé dans cette réaction est l'isomère : $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})$ fondant à 226°-228°, car ces auteurs l'ont obtenu dans l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur l'acide iodé $\text{C}^6\text{H}^3(\text{I})(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})$ puis aussi sur son isomère $\text{C}^6\text{H}^3(\text{I})(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})$.

(¹) P. BRENANS et C. PROST, *loc. cit.*

Une nouvelle preuve de la constitution de l'acide salicylique diiodé a été donnée par MM. P. Brenans et Ch. Girod ⁽¹⁾. En faisant réagir l'iode (1 mol.) et l'hydroxyde de sodium sur cet acide diiodé, ces auteurs l'ont transformé intégralement en triiodo-2-4-6-phénol, l'iode se substituant au groupe carboxyle :



MM. P. Brenans et C. Prost (*loc. cit.*) ont préparé les acides iodo-salicyliques isomères $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{I}) (\text{OH}) (\text{CO}^2\text{H})$ et $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{I}) (\text{OH}) (\text{CO}^2\text{H})$, de constitution certaine, en utilisant l'action de l'acide iodhydrique sur les diazoïques.

L'acide nitrosalicylique $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{NO}^2) (\text{OH}) (\text{CO}^2\text{H})$, a été réduit en acide aminosalicylique $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{NH}^2) (\text{OH}) (\text{CO}^2\text{H})$, dont le sulfate de diazoïque, décomposé par l'acide iodhydrique, a fourni l'acide iodo-salicylique 1-2-5, fondant à 198°. Puis le sulfate de diazoïque de l'acide aminosalicylique 1-2-3 préparé avec l'acide nitrosalicylique 1-2-3 a donné avec l'acide iodhydrique l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{I}) (\text{OH}) (\text{CO}^2\text{H})$, point de fusion : 199°.

(1) P. BRENANS et Ch. GIROD, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1851.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

PRÉPARATION DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE ET DE L'ACIDE DIODO-3.5-SALICYLIQUE

Il ne fallait pas, pour préparer une quantité assez forte d'acide iodo-5-salicylique, nécessaire à nos expériences, songer à utiliser l'action de l'acide iodhydrique sur le sulfate du diazoïque de l'acide amino-5-salicylique. Nous eussions dû pour cela préparer d'abord l'acide nitro-5-salicylique, réduire ensuite ce dérivé nitré, puis opérer sa diazotation et enfin décomposer le diazo avec l'acide iodhydrique.

Outre la longueur de ces différentes réactions, le rendement en acide iodosalicylique n'est pas très satisfaisant.

Nous avons aussi écarté le procédé de Cofman qui a fourni à MM. Brenans et Prost un bon rendement soit en acide iodo-5-salicylique mélangé d'un peu de l'acide diiodo-2.5-salicylique, soit en acide diiodé seul. Ce procédé nécessite la préparation du chlorure d'iode, liquide qui est d'un maniement désagréable.

Pour obtenir l'acide iodo-5-salicylique et l'acide diiodo-3.5-salicylique nécessaire à notre travail nous avons eu recours au procédé de Weselsky (*loc. cit.*).

Ce mode de préparation de l'acide iodo-5-salicylique mélangé d'acide diiodo-3.5-salicylique a été suivi sans grande modification par

MM. P. Brenans et Ch. Girod ⁽¹⁾. La modification apportée par ces auteurs consiste à transformer l'acide iodosalicylique encore impur (point de fusion : de 170 à 182°) en éther acétique par ébullition avec l'anhydride acétique. L'éther acétique purifié par cristallisation dans l'alcool faible (point de fusion : 166°) est ensuite saponifié par l'hydroxyde de sodium en solution alcoolique. L'acide iodo-5-salicylique précipité de sa solution alcaline par l'acide sulfurique étendu est à l'état pur et fond à 198°.

L'acide diiodo-3.5-salicylique qui se produit en même temps est séparé de l'acide monoiodé au moyen de son sel de baryum, moins soluble que celui de l'acide iodo-5-salicylique. Isolé de son sel de baryum par l'acide chlorhydrique, puis cristallisé dans l'alcool à 60°, il fond d'emblée à 226-228°. L'eau-mère retient un peu d'acide iodo-5-salicylique encore impur.

La séparation au moyen de leurs sels de baryum de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique formés ensemble dans le procédé d'ioduration de Weselsky (*loc. cit.*) est une opération fort laborieuse.

Elle consiste à maintenir à l'ébullition le mélange des acides iodosalicyliques additionné d'une grande quantité d'eau et d'un excès de carbonate de baryum pulvérisé. La solution obtenue seulement après une longue ébullition et de fréquentes agitations de la liqueur, est filtrée, puis abandonnée au refroidissement. Le sel de baryum de l'acide diiodo-3.5-salicylique peu soluble (1 p. dans 1350 p. d'eau) cristallise d'abord en partie. L'eau-mère est soumise à des cristallisations fractionnées pour obtenir le reste du diiodo-salicylate de baryum, puis l'iodo-5-salicylate de baryum. Les sels de baryum ainsi isolés incomplètement et décomposés par l'acide chlorhydrique étendu fournissent l'acide iodo-5-salicylique et l'acide diiodo-3.5-salicylique à l'état impur.

Nous avons trouvé une méthode de séparation de ces acides iodosalicyliques plus complète et moins longue. Elle nous a été suggérée par une des propriétés physiques des sels de manganèse de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique.

De ces deux sels, le diiodo-3.5-salicylate manganoux est presque

(1) P. BRENANS et CH. GIROD, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1851. CH. GIROD, *Thèse Doct. Pharmacie*, Paris, 1929.

insoluble, alors que l'iodo-5-salicylate de manganèse est très soluble.

Pour appliquer notre méthode de séparation, on introduit dans de l'eau chaude le mélange des acides iodés qu'on transforme en sels de sodium par addition de carbonate de sodium anhydre employé en proportion nécessaire pour leur formation. On ajoute à la solution chaude des sels de sodium une dissolution renfermant la quantité de sulfate manganéux correspondant à la proportion de carbonate de sodium employé.

Le diiodo-3,5-salicylate de manganèse précipite presque totalement. On le sépare par filtration de la solution chaude de l'iodosalicylate de manganèse. En décomposant la solution d'iodosalicylate de manganèse et le diiodosalicylate par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide iodosalicylique encore impur, puis l'acide diiodosalicylique presque pur.

1. — Préparation de l'acide iodo-5-salicylique mélangé de l'acide diiodo-3-5-salicylique.

On ajoute alternativement et peu à peu, en agitant, 25 gr. 40 d'iode et 10 gr. 80 d'oxyde jaune de mercure à une solution de 13 gr. 80 d'acide salicylique dans 100 cm³ d'alcool à 90°. Il est bon de pulvériser au préalable très finement l'iode et l'oxyde jaune de mercure ; en outre l'iode doit toujours être en excès avant l'addition de chaque portion d'oxyde de mercure. La réaction se fait avec un léger dégagement de chaleur. On sépare par filtration au Büchner le biiodure de mercure formé de la solution alcoolique qu'on distille en grande partie et l'on additionne d'eau le résidu de la distillation. En agitant fortement le mélange, les acides salicyliques iodés précipitent sous la forme d'un produit pulvérulent facile à essorer et à laver.

On introduit le produit de trois opérations dans 1.500 cm³ environ d'eau distillée chaude et on ajoute peu à peu et en agitant au mélange un léger excès de carbonate de sodium anhydre (12 à 14 gr.) excès que l'on reconnaît à ce que la liqueur est nettement alcaline au papier de tournesol. On filtre à chaud la solution alcaline renfermant les sels de sodium des acides iodosalicyliques afin de séparer un peu de biiodure de mercure qui souillait ces acides iodés. La solution refroidie et filtrée à nouveau, si elle dépose encore des traces de biiodure de mercure, est additionnée d'une dissolution aqueuse concentrée renfermant la quantité calculée de sulfate de manganèse

(SO_3Na , 4OH^2) correspondante à la proportion de carbonate de sodium employée. Le diiodosalicylate de sodium forme avec le sulfate manganeux du diiodosalicylate de manganèse insoluble qui précipite sous forme de cristaux brillants, alors que le monoiodosalicylate manganeux formé par l'iodosalicylate de sodium reste en solution. Onessore le diiodosalicylate de manganèse, puis on acidule la solution d'iodosalicylate manganeux par l'acide chlorhydrique. On recueille l'acide iodosalicylique ainsi précipité, on le lave, puis on le sèche. Cet acide monoiodé encore impur fond à 173° ; le rendement est de 45 gr. Cristallisé dans l'alcool à 60° , son point de fusion s'élève à 182° - 184° .

Pour obtenir l'acide iodo-5-salicylique à l'état pur, il est nécessaire de le transformer en éther acétique par ébullition avec un excès d'anhydride acétique. L'éther acétique pur, fondant à 166° , est ensuite saponifié par la soude en solution alcoolique; l'acide iodo-5-salicylique pur ainsi obtenu fond à 198° (CH. GIROD. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1929, p. 93).

Le diiodosalicylate de manganèse recueilli est délayé dans l'eau chaude et décomposé par addition d'un excès d'acide chlorhydrique.

L'acide diiodosalicylique insoluble ainsi formé est essoré, lavé, séché.

Il fond à 203° et est encore impur. Le rendement est de 18 gr. Pour le purifier, on le soumet à des cristallisations fractionnées dans l'alcool à 60° . Après purification, il constitue des aiguilles, blanches, fondant à 228° .

Les eaux-mères de la dernière cristallisation renferment un peu du triiodo-2-4-6-phénol.

II. — Préparation de l'acide diiodo-2-5-salicylique mélangé d'une faible quantité d'acide iodo-5-salicylique.

Dans une dissolution de 14 gr. d'acide salicylique (1 mol.) dans 125-150 cm^3 d'alcool à 90° , on introduit, alternativement et peu à peu, en agitant presque constamment, 50 gr. 80 d'iode pulvérisé (2 mol.) et 21 gr. 60 d'oxyde jaune de mercure (1 mol.). Pendant l'opération l'iode doit toujours être en excès; si, à la fin de la réaction, le mélange est encore coloré par un peu d'iode, on le décolore en ajoutant un peu d'oxyde jaune de mercure. La réaction a lieu avec un dégagement de chaleur sensible. Après quelques heures de repos, on sépare par filtration au Büchner la solution alcoolique du biiodure de mercure

qu'on lave avec de l'alcool pour entraîner un peu de l'acide salicylique diodé qui s'est séparé de la solution alcoolique et on distille les liqueurs alcooliques réunies. Le résidu de la distillation, qui est formé d'acide diiodosalicylique souillé d'un peu de biiodure de mercure, est additionné d'un litre environ d'eau distillée chaude, puis peu à peu de 6 gr. de carbonate de sodium anhydre. On filtre à chaud la solution obtenue pour séparer un peu de biiodure. En refroidissant, la liqueur teintée en rose abandonne une grande partie du diiodosalicylate de sodium en fins cristaux, blancs, réfringents, qu'on recueille, sèche à l'air, puis dans le vide en présence d'acide sulfurique. On distille dans le vide les eaux-mères pour obtenir une deuxième, puis une troisième cristallisation. Le rendement total en diiodosalicylate de sodium est de 39 à 40 gr.

Le liquide résiduel (100 à 200 cm³) est acidulé par l'acide sulfurique dilué; le précipité obtenu (3 gr.) est un mélange de triiodo-2-4-6-phénol et d'acides salicyliques monoiodés.

On en sépare le triiodophénol en dissolvant à chaud le mélange dans l'alcool à 60°. Par refroidissement de la solution, le triiodophénol cristallise d'abord en aiguilles un peu colorées (0 gr. 80). Recristallisé dans le benzène, il fond à 157°. Cet isomère triiodé a été identifié en outre par sa transformation en rouge de Lautemann en le chauffant avec une solution concentrée de carbonate de sodium. Il ne donne pas la réaction des salicylates avec le perchlorure de fer.

L'eau-mère alcoolique, distillée en partie, fournit un composé fondant mal à 185-192°, puis un autre fondant à 155-170° en se décomposant. Ces deux composés iodés présentant la réaction des salicylates avec le perchlorure de fer sont des mélanges des acides iodosalicyliques 1-2-5 et 1-2-3 difficiles à séparer.

Une partie du diiodosalicylate de sodium ainsi préparé nous a servi pour nos expériences; l'autre partie a été utilisée à préparer l'acide diiodo-3-5-salicylique dont nous avons besoin.

Pour obtenir l'acide salicylique diodé à partir du sel de sodium, on dissout 20 grammes de sel dans 200 cm³ environ d'eau distillée bouillante, on filtre la solution chaude pour séparer des traces de biiodure contenues dans la première cristallisation du sel de sodium, puis on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique. Le précipité blanc obtenu est dissous à chaud dans l'alcool faible. En refroidissant, la liqueur abandonne l'acide diiodosalicylique en aiguilles

blanches, fines, qui à 226° brunissent sans fondre, mais fondent à 228°.

Les eaux-mères, distillées en partie, donnent des cristallisations présentant les mêmes propriétés physiques.

L'acide diiodosalicylique ainsi préparé est bien, pour les raisons que je vais rappeler, l'isomère $C^6H^2(I^2)(OH)(CO^2H)$
_{3,5 2 1}

En faisant réagir l'iode (1 mol.) et un alcali sur cet acide salicylique diiodé (1 mol.), MM. P. Brenans et Ch. Girod l'ont transformé intégralement en triiodo-2-4-6-phénol, l'iode se substituant au groupement carboxyle.

De plus, l'acide iodo-5-salicylique, puis l'acide iodo-3-salicylique soumis séparément, en solution dans l'alcool, à l'action de l'iode (1 mol.) et de l'oxyde jaune de mercure (1/2 mol.) engendrent l'un et l'autre le même acide salicylique diiodé qui, vu ces deux origines, ne peut être que l'acide diiodo-3.5-salicylique



CHAPITRE II

PRÉPARATION DE QUELQUES SELS MINÉRAUX DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE ET DE L'ACIDE DIODO-3,5-SALICYLIQUE

Généralités.

Ces sels ont été préparés soit par double décomposition entre les sels de sodium ou les sels de baryum des acides salicyliques iodés et certains sels minéraux, surtout les sulfates, ou par l'action de ces acides iodosalicyliques sur les oxydes ou carbonates métalliques.

Nous décrirons pour chaque sel le procédé de préparation qui nous a fourni le meilleur résultat. La description des principaux caractères physiques et chimiques des sels obtenus sera suivie du mode de dosage de leurs constituants, métaux et acides iodosalicyliques.

Le dosage de l'acide iodosalicylique ou diiodosalicylique a été souvent effectué par pesée, après extraction par l'éther en milieu chlorhydrique de ces acides iodés précipités par l'acide minéral. Ce dosage par pesée des acides iodosalicyliques a été parfois contrôlé par la pesée du rouge de Lautemann formé avec ces acides iodés. La liqueur chlorhydrique renfermant le chlorure métallique a été utilisée pour le dosage du métal.

Certains sels ont été aussi séparés en leurs constituants au moyen de la soude ou du carbonate de sodium : les oxydes ou les carbonates ont servi au dosage des métaux ; les iodosalicylates alcalins ont été transformés en rouge de Lautemann dont le poids sert à déterminer les proportions des acides iodosalicyliques.

Nous avons également effectué le dosage des acides iodosalicyliques de certains sels en les transformant, sans séparation de leurs éléments, en rouge de Lautemann.

Le dosage de l'iode de quelques-uns de ces sels a été effectué par la méthode à la chaux.

Afin de ne pas rappeler, pour chaque sel, les conditions de la trans-

formation des acides iodosalicyliques en rouge de Lautemann, ainsi que le traitement à faire sur ce corps rouge avant de le peser, nous indiquerons une fois pour toutes ces conditions et ce traitement.

L'acide salicylique ainsi que l'acide paraoxybenzoïque traités à chaud par un excès d'iode et de carbonate de sodium sont transformés en un produit rouge, insoluble, ayant la composition $C^6H^2I^2O$, qui recueilli, séché et pesé, a fourni à M. Bougault (*loc. cit.*) un dosage très exact de l'acide salicylique.

En effet, l'action de ce réactif (iode + alcali libre ou carbonaté) sur ces acides oxybenzoïques donne naissance à des acides oxybenzoïques monoiodés, puis à des acides oxybenzoïques diiodés symétriques qui tous engendrent le triiodo-2.4.6-phénol lequel finalement est transformé par l'alcali en excès en rouge de Lautemann (*loc. cit.*).

Nous avons suivi pour la préparation du rouge de Lautemann la technique de M. Bougault avec quelques modifications. Au lieu d'enlever l'iode en excès au moyen du sulfite neutre de sodium, et de peser le rouge de Lautemann sur un filtre de Gooch, nous préférons, une fois le rouge formé, aciduler le mélange avec l'acide sulfurique dilué et éliminer l'iode en excès et l'iode ainsi libéré de l'iodate et de l'iodure au moyen du gaz sulfureux, puis recueillir le rouge sur deux filtres équilibrés.

La prise d'essai des acides iodosalicyliques est additionnée de 1 gramme environ de carbonate de sodium anhydre, puis d'une proportion d'eau voisine de 100 cm³. La liqueur chaude dans laquelle on a introduit un excès d'une solution d'iode iodurée est maintenue au bain-marie une heure ; puis le mélange renfermant le rouge de Lautemann est refroidi, acidulé par l'acide sulfurique étendu. L'iode est éliminé par addition de quelques centimètres cubes de solution de gaz sulfureux. Le rouge de Lautemann, lavé par décantation, est finalement recueilli sur deux filtres superposés, préalablement équilibrés. On le sèche à 100°-103° jusqu'à poids constant.

I. — Iodo-5-salicylate neutre de mercure.



1) PRÉPARATION. — Ce sel a pu être préparé par double décomposition entre l'iodo-5-salicylate de sodium et l'acétate mercurique.

On prépare d'abord une solution d'acétate mercurique en ajoutant 6 cm³ d'une solution d'acide acétique à 27 gr. 27 pour 100 cm³, c'est-à-dire 1 gr. 64 d'acide acétique à un mélange de 2 gr. 16 d'oxyde jaune de mercure avec 10 cm³ d'eau chaude. Cette solution d'acétate mercurique renferme un excès d'acide acétique, c'est-à-dire 0 gr. 44.

D'autre part, on ajoute à un mélange de 5 gr. 28 d'acide iodo-5-salicylique (2 mol.) avec 100 cm³ d'eau, 20 cm³ de soude normale, c'est-à-dire 0 gr. 80 de soude (2 mol.). La solution d'iodosalicylate de sodium ainsi obtenue est additionnée d'un excès de soude N (soit 7 cm³ 5) pour neutraliser l'excès d'acide acétique (0 gr. 44) que contient la solution d'acétate mercurique.

En versant la solution d'acétate mercurique dans la solution tiède d'iodosalicylate de sodium, on obtient de suite un précipité blanc teinté de rose au début du mélange des deux liqueurs.

Après quelques heures de contact, on essore le précipité que l'on sèche à l'étuve vers 80°, puis sur l'anhydride phosphorique dans le vide.

Rendement : 6 gr. 60.

Les eaux-mères, additionnées de soude, ne fournissent pas d'oxyde jaune de mercure et par suite ne contiennent pas de sels mercuriques, iodosalicylate mercurique ou acétate. Elles précipitent un peu par addition d'acide chlorhydrique ; elles donnent une coloration rouge avec le perchlorure de fer dilué. Ces deux réactions indiquent que les eaux-mères renferment un peu d'iodosalicylate de sodium.

2) PROPRIÉTÉS. — L'iodo-5-salicylate de mercure est un sel blanc, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, soluble dans une solution d'iode ioduré. Si on additionne cette dissolution renfermant un excès d'iode de carbonate de sodium ou de soude, il y a transformation de l'acide iodosalicylique en rouge de Lautemann. Mélangé avec une solution alcaline, il se décompose en iodosalicylate et oxyde jaune de mercure. Chauffé avec l'acide chlorhydrique dilué, on obtient une solution de chlorure mercurique et d'acide iodosalicylique, qui traitée par l'hydrogène sulfuré donne du sulfure de mercure. Additionné de sulfure d'ammonium, il noircit par suite de la formation de sulfure de mercure. Trituré avec un peu d'eau, ce sel donne une coloration violette avec le perchlorure de fer étendu.

Le dosage du mercure a été effectué par le procédé à la chaux sodée.

Prise d'essai : 0 gr. 626 et 0 gr. 859 ; Hg : 0 gr. 165 et 0 gr. 235.

Trouvé o/o	Calculé o/o
Hg 26,35	27,60
27,35	

Dosage de l'iode :

Prise d'essai : 0 gr. 6355 ; I Ag : 0 gr. 4045.

Trouvé o/o	Calculé o/o
I 34,40	34,93

Les résultats obtenus correspondent à la formule $C^{14}H^8O^6I^2Hg$.

*Dosage de l'acide iodosalicylique
par pesée du rouge de Lautemann.*

La prise d'essai est broyée avec 24-30 cm³ d'une solution d'iode iodurée $\frac{N}{2}$ qu'on ajoute peu à peu, puis on étend la solution obtenue à 100 cm³ environ avec de l'eau.

La liqueur additionnée de 1 gramme de carbonate de sodium anhydre est maintenue une heure au bain-marie bouillant pour achever la transformation du produit en rouge de Lautemann. Après refroidissement du mélange, on y ajoute de l'acide sulfurique dilué afin de libérer l'iode de l'iodate et de l'iodure, puis on enlève l'iode en excès et l'iode libéré au moyen du gaz sulfureux. On recueille le rouge de Lautemann sur filtre équilibré, on le lave bien, on le sèche à 100° et on le pèse.

Prise d'essai : 0 gr. 340 ; rouge de Lautemann obtenu : 0 gr. 319.

Trouvé o/o	Calculé o/o
Acide iodosalicylique 71,20	72,61

II. — Diiodo-3.5-salicylate neutre de mercure.



Ce sel a été préparé en faisant réagir le diiodo-3.5-salicylate de sodium (2 mol.) sur l'acétate mercurique (1 mol.).

On prépare d'abord une solution aqueuse d'acétate mercurique renfermant un excès connu d'acide acétique en dissolvant 1 gr. 08 d'oxyde jaune de mercure dans 15 cm³ environ d'eau chaude renfermant

3 cm³ d'acide acétique étendu dont 2 cm³ 2 sont neutralisés par 10 cm³ de soude N; l'excès d'acide contenu dans 3 cm³ — 2 cm³ 2 = 0 cm³ 8 est 0 gr. 22.

D'autre part, on dissout 4 gr. 58 du diiodo-3.5-salicylate de sodium dans 100 cm³ d'eau distillée chaude et on y ajoute la quantité de soude normale (soit 3 cm³ 75 de soude N) nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide acétique de la solution d'acétate mercurique. On verse cette liqueur alcaline encore chaude dans la solution d'acétate mercurique. Le précipité blanc formé immédiatement est essoré après refroidissement du mélange, puis le produit est séché à l'étuve.

Le rendement est de 4 gr. 50.

Ce sel a été purifié en le traitant par 40 cm³ d'alcool fort bouillant. La liqueur alcoolique séparée du sel insoluble a été distillée à fond; le résidu de la distillation était insignifiant et par suite ne contenait qu'une très faible quantité d'acide diiodosalicylique, très soluble dans l'alcool.

PROPRIÉTÉS. — Ce sel blanc insoluble possède les mêmes caractères analytiques que ceux de l'iodo-5-salicylate de mercure.

Dosage du mercure par le procédé à la chaux sodée.

Prise d'essai : 0 gr. 849; Hg : 0 gr. 163.

Trouvé o/o	Calculé o/o
Hg 19,19	20,50

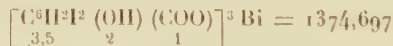
Dosage de l'iode.

Substance : 0 gr. 3565; I Ag : 0 gr. 324.

Trouvé o/o	Calculé o/o
I 49,13	I 51,85

Les résultats obtenus correspondent à la formule C¹⁴H⁶O⁶I².Hg.

III. — Diiodosalicylate neutre de bismuth.



1. PRÉPARATION. — A une dissolution tiède de 6 gr. 85 de diiodo-3.5-salicylate de sodium dans 25 cm³ d'une solution aqueuse de glycérine faite à parties égales d'eau et de glycérine on ajoute une solution

renfermant 2 gr. 42 d'azotate neutre de bismuth dans 7 cm³ d'eau glycinée. On maintient pendant quelques minutes au bain-marie bouillant le précipité blanc ainsi formé. Quand le mélange est refroidi, on essore le produit et on le lave bien avec une solution saturée froide de diiodosalicylate de sodium. Les eaux-mères ne renferment pas de bismuth, mais seulement un peu de diiodosalicylate de sodium.

Le rendement est très voisin du rendement théorique.

2. PROPRIÉTÉS. — Ce sel est sous forme d'une poudre cristalline, blanche, insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Additionné de sulfure d'ammonium, il noircit. Chauffé avec l'acide chlorhydrique étendu, il se décompose en acide diiodosalicylique peu soluble, et en chlorure de bismuth soluble qui précipite à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. Mouillé avec de l'eau il fournit la réaction des salicylates avec le perchlorure de fer.

Analyse. — I. — Dosage du bismuth sous forme de O³Bi³ et de l'acide diiodosalicylique par pesée.

Une prise d'essai voisine de 1 gramme est traitée à chaud par 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 1/10. Le mélange refroidi est épuisé dans une ampoule à décantation par 45 cm³ d'éther employé en trois fois.

Les solutions éthérées réunies sont évaporées à l'air libre dans un vase taré, puis le résidu formé d'acide diiodosalicylique est séché dans le vide sur l'acide sulfurique, puis pesé.

La liqueur chlorhydrique séparée de la solution éthérée et étendue d'un peu d'eau est traitée par l'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure de bismuth, recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, est dissous dans 10 cm³ d'acide azotique étendu en s'aidant de la chaleur. La solution d'azotate de bismuth ainsi obtenue est évaporée dans un creuset taré, puis l'azotate de bismuth transformé en oxyde de bismuth Bi²O³ qui est pesé.

	Trouvé o/o		Calculé o/o
	—		—
Acide diiodosalicylique. . .	{ 81,87 79,98		85,09
Bi ² O ³	{ 16,55 14,77		14,65

II. — Dosage de l'acide diiodosalicylique au moyen du rouge de Lautemann.

On dissout l'acide diiodosalicylique (0 gr. 831) provenant de l'évaporation de la solution éthérée dans une solution aqueuse renfermant 2 gr. de carbonate de sodium anhydre, et on complète la dissolution à 200 cm³. On en prélève 100 cm³ qui sont additionnés au bain-marie bouillant d'un excès d'iode N. 2 et on maintient pendant une heure au bain-marie le mélange contenant le rouge de Lautemann qu'on recueille comme on l'a déjà indiqué.

Rouge pour les 100 cm³ : 0 gr. 350 ; pour 200 cm³ ou 0 gr. 831 d'acide diiodosalicylique extrait de l'éther : 0 gr. 700.

Acide diiodosalicylique correspondant : 0 gr. 700 $\times$ 1,1338 = 0,79366.

Acide diiodosalicylique o/o : 78,19.

IV. — Diiodo-3.5-salicylate neutre d'aluminium.



1. PRÉPARATION. — On verse une solution aqueuse renfermant 1 gr. 40 de sulfate d'aluminium hydraté (SO⁴)³Al², 18CH² dans une solution de 5 gr. 48 de diiodosalicylate de sodium dans 500 cm³ d'eau chaude. On laisse refroidir le mélange renfermant le précipité blanc du sel d'aluminium formé ; on essore le sel et on le sèche sur l'acide sulfurique dans le vide.

Rendement : 4 gr. 50.

Les eaux-mères acidulées par l'acide chlorhydrique fournissent un précipité d'acide diiodosalicylique qu'on sépare : il est peu important. La liqueur chlorhydrique alcalinisée par l'ammoniaque abandonne de l'hydrate d'oxyde d'aluminium.

Ces deux réactions indiquent comme d'ailleurs le rendement que la réaction n'est pas totale.

2. PROPRIÉTÉS. — Sel blanc en fines aiguilles, légères, très peu solubles dans l'eau. Mélangé avec un peu d'eau, il fournit la réaction des salicylates avec le perchlorure de fer. Il est décomposé par ébullition avec l'ammoniaque et les carbonates alcalins en hydrate d'oxyde d'aluminium et salicylates.

a) *Dosage de l'acide diiodosalicylique.* — Par pesée. On traite une prise d'essai de 0 gr. 4631 du sel par 2 à 3 cm³ d'eau et 6 cm³ de

soude N; on chauffe un peu le mélange qui est ensuite refroidi, puis transvasé avec soin dans une ampoule à décantation. On ajoute au mélange 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 1/10 afin de libérer l'acide diiodosalicylique de son sel de sodium et de dissoudre l'hydrate d'oxyde d'aluminium.

On extrait l'acide diiodé par 45 cm³ d'éther, employés en plusieurs fois. Les solutions étherées séparées de la solution chlorhydrique de chlorure d'aluminium sont évaporées à la température du laboratoire dans un vase taré. L'acide diiodosalicylique obtenu est séché dans le vide sur l'acide sulfurique, puis pesé. Poids : 0 gr. 4385.

	Trouvé o/o	Calculé o/o
Acide diiodosalicylique :	94,68	95,46

b) *Dosage de l'acide diiodosalicylique par transformation en rouge de Lautemann.* — L'acide salicylique diiodé extrait dans le dosage précédent est dissous avec un peu d'eau contenant 1 gr. de carbonate de sodium anhydre. On porte au bain-marie bouillant la liqueur étendue à 100 cm³ et on y ajoute un excès d'iode N/2; on maintient le mélange pendant une heure au bain-marie et on termine le dosage comme cela a été déjà si souvent indiqué.

Le poids du rouge de Lautemann multiplié par le rapport : 389,907 : 343,886, c'est-à-dire par le coefficient 1,1338, donne l'acide diiodosalicylique.

Rouge de Lautemann obtenu avec la prise d'essai de 0 gr. 4385 d'acide diiodosalicylique : 0 gr. 3825.

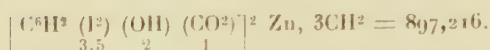
Acide diiodosalicylique correspondant au rouge de Lautemann : 0 gr. 4337.

Acide diiodosalicylique o/o : 93,65.

c) *Dosage du sesquioxyde d'aluminium : Al²O³.* — Une prise d'essai du sel voisine de 2 gr. est chauffée avec précaution dans une capsule de platine tarée, de façon à détruire le plus possible la matière organique. Ce but étant atteint, on laisse refroidir, puis au moyen de quelques gouttes d'acide azotique on brûle le charbon encore existant et décompose l'iodure d'aluminium; finalement on calcine et on pèse l'oxyde d'aluminium.

	Trouvé o/o	Calculé o/o
Al ² O ³	4,15	4 gr. 28

V. — Diiodo 3.5.salicylate de zinc.



1. PRÉPARATION. — A une solution de 8 gr. de diiodosalicylate de sodium dans 100 cm³ d'eau chaude, on ajoute, en agitant, une dissolution de 2 gr. 90 de sulfate de zinc SO⁴Zn, 7OH², dans 20 à 30 cm³ d'eau distillée. On obtient ainsi un précipité blanc, constitué par le diiodosalicylate de zinc, qu'on essore, lave et sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Le rendement voisin du rendement théorique a été de 8 gr., aussi les eaux-mères additionnées des eaux de lavages ne fournissent qu'un précipité insignifiant après acidulation par l'acide chlorhydrique.

2. PROPRIÉTÉS. — Ce sel est sous forme d'un produit blanc, léger, insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Le mélange avec un peu d'eau prend une coloration violette quand on y ajoute du perchlorure de fer étendu. Ce sel se dissout à chaud dans la potasse diluée; la solution acidulée par l'acide acétique abandonne l'acide diiodosalicylique peu soluble, puis la liqueur débarrassée de cet acide iodé par filtration donne, avec l'hydrogène sulfuré, un précipité blanc de sulfure de zinc.

ANALYSE. — 1. *Dosage du zinc à l'état d'oxyde après décomposition du sel par l'acide chlorhydrique et dosage de l'acide diiodosalicylique ainsi séparé et extrait par l'éther. par pesée du rouge de Lautemann.*

Une prise d'essai voisine de 1 gr. est traitée à chaud par 10 à 12 cm³ d'acide chlorhydrique au dixième. On épuise le mélange renfermant le chlorure de zinc et l'acide diiodosalicylique au moyen de 45 cm³ d'éther, employés en trois fois. Les solutions éthérées réunies et évaporées à l'air fournissent l'acide diiodosalicylique.

La solution chlorhydrique de chlorure de zinc est étendue avec de l'eau, portée à l'ébullition, puis additionnée peu à peu d'un excès d'une solution de carbonate de sodium. On lave plusieurs fois par décantation le précipité de carbonate de zinc, puis on le recueille sur un filtre et on le sèche à 100°. On détache le carbonate de zinc du

filtre, on fait dans un creuset taré les cendres du filtre qu'on arrose avec quelques gouttes d'une solution d'azotate d'ammonium qui sont évaporées avec précaution. On calcine, puis on ajoute aux cendres blanches le carbonate de zinc. On calcine de nouveau et on pèse l'oxyde de zinc formé.

L'acide salicylique diiodé extrait par l'éther est dissous à l'aide d'une solution renfermant 2 gr. de carbonate de sodium. La liqueur est étendue à 200 cm³ avec de l'eau distillée, puis on transforme le diiodosalicylate en rouge de Lautemann en utilisant la moitié de la solution.

Le poids d'oxyde de zinc multiplié par le rapport 65,37 : 81,37 c'est-à-dire par le coefficient 0,8033, donne le zinc ; le poids du rouge de Lautemann multiplié par le rapport 389,907 : 343,886 c'est-à-dire par le coefficient 1,1338 donne l'acide salicylique diiodé.

Prise d'essai en sel : 0 gr. 8972 ; O Zn : 0 gr. 0805 ; Zn pour la prise d'essai : 0 gr. 0646.

Trouvé o/o	Calculé pour C ¹⁴ H ⁶ O ³ I ² Zn, 3OH ²
7,20	7,28

Rouge de Lautemann obtenu pour la moitié de la prise d'essai : 0 gr. 340 ; acide diiodosalicylique pour la prise d'essai totale : 0 gr. 7701.

Trouvé o/o	Calculé o/o
Acide diiodosalicylique 85,93	86,68

II. *Dosage du zinc à l'état d'oxyde après transformation directe du sel en carbonate de zinc et dosage du diiodosalicylate de sodium formé, par pesée du rouge de Lautemann.*

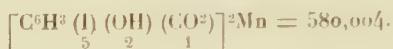
On traite une prise d'essai voisine de 1 gr. par 30 cm³ d'eau chaude. On ajoute au mélange maintenu au bain-marie une solution de carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline (1 gr. environ de carbonate alcalin). On sépare par filtration la solution de diiodosalicylate de sodium du carbonate de zinc qu'on lave avec soin et que l'on sèche à 100°. On transforme, comme cela est indiqué au dosage précédent, le carbonate de zinc en oxyde que l'on pèse.

La solution alcaline étendue à 200 cm³ est divisée en deux portions de 100 cm³ ; sur une partie (100 cm³) on transforme le diiodosalicylate de sodium en rouge de Lautemann que l'on pèse.

Prise d'essai : 0 gr. 823 ; OZn : 0,075 ; Zn pour la prise d'essai : 0,06024. Trouvé : Zn 0/0 : 7 gr. 32.

Rouge de Lautemann obtenu avec la moitié de la prise d'essai : 0 gr. 3175 ; acide diiodosalicylique pour la prise d'essai totale : 0 gr. 7199. Trouvé : acide diiodosalicylique 0/0 : 87,47.

VI. — Iodo-5-salicylate de manganèse.



1. PRÉPARATION. — Pour préparer ce sel, nous avons d'abord fait agir le carbonate manganoux sur l'acide iodo-5-salicylique en suspension dans l'eau chaude.

a) Dans un mélange de 8 gr. d'acide iodosalicylique et de 200 cm³ d'eau distillée chaude, on introduit peu à peu 2 gr. 50 de carbonate de manganèse. Après avoir maintenu le mélange au bain-marie bouillant pendant une demi-heure, on sépare par filtration la solution rose d'iodosalicylate manganoux formé de l'excès de carbonate manganoux, mélangé de traces de bioxyde qui constituent une impureté de ce carbonate. En concentrant la liqueur par distillation dans le vide, avec rentrée d'air, on obtient le sel qu'on dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Ce procédé de préparation fournit un sel manganoux formé de cristaux grisâtres.

b) Nous avons songé ensuite à préparer ce sel par double décomposition entre le sel de sodium de l'acide iodosalicylique et le sulfate manganoux.

On ajoute au mélange de 8 gr. d'acide salicylique iodé et de 200 cm³ d'eau chaude une solution aqueuse renfermant 1 gr. 60 de carbonate de sodium anhydre. Dans la liqueur renfermant l'iodosalicylate de sodium ainsi formé, on introduit une dissolution aqueuse contenant 3 gr. 40 de sulfate manganoux (SO²Mn, 4OH²). Pour isoler l'iodosalicylate de manganèse qui s'est formé, on distille sa solution rose foncée dans le vide. Or, il nous a été impossible de mener à bien cette distillation par suite de la formation d'une mousse abondante.

c) C'est alors que nous avons pensé à préparer ce sel en décomposant l'iodosalicylate de baryum obtenu par l'ébullition d'un mélange

d'acide salicylique iodé, d'eau et de carbonate de baryum au moyen du sulfate manganeux. On sépare par filtration l'excès de carbonate de baryum insoluble de la solution d'iodosalicylate de baryum, puis le sulfate de baryum résultant de l'action du sulfate manganeux sur l'iodosalicylate de baryum. En opérant de cette manière, on ne laisse pas, dans la solution d'iodosalicylate de manganèse, qu'on distille dans le vide avec rentrée d'air, d'impuretés qui réagissent sur le sel de manganèse iodé en l'altérant.

Dans 150-200 cm³ d'eau bouillante contenant en suspension 5 gr. d'acide iodosalicylique, on introduit peu à peu 2 gr. de carbonate de baryum. Après avoir maintenu la liqueur à l'ébullition pendant quelques minutes, on sépare par filtration à chaud la solution d'iodosalicylate de baryum du léger excès de carbonate de baryum. On y ajoute une dissolution de 2 gr. 50 de sulfate manganeux dans 20 à 25 cm³ d'eau. On élimine par filtration le sulfate de baryum de la solution d'iodosalicylate de manganèse qu'on concentre par distillation dans le vide.

Le sel blanc ainsi obtenu est en petits cristaux qu'on dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique.

2. PROPRIÉTÉS. — L'iodo-5-salicylate de manganèse est soluble dans 50 parties d'eau à 19°. Par évaporation lente dans le vide en présence d'acide sulfurique, la solution aqueuse abandonne le sel en longues aiguilles blanc, argentées, réunies en faisceaux ou en feuillets blanc argentés. La solution concentrée par distillation dans le vide avec rentrée d'air fournit des cristaux grisâtres.

L'iodosalicylate manganeux est soluble dans l'alcool, insoluble dans les solvants organiques.

La solution aqueuse additionnée de perchlorure de fer très étendu fournit la coloration bleue des salicylates. Elle précipite, par addition d'ammoniaque, des hydrates d'oxydes alcalins avec formation d'oxyde manganeux qui, par oxydation à l'air, brunit. Elle donne avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité de sulfure manganeux ; additionnée d'une solution de carbonate de sodium, elle fournit un précipité de carbonate de manganèse.

ANALYSE. — I. *Dosage par pesée de l'acide iodosalicylique extrait par l'éther après décomposition du sel par l'acide chlorhydrique. Dosage, sur la même prise d'essai, du manganèse par transformation du chlorure manganeux en oxyde salin O^4Mn^3 qui est pesé.*

On traite à chaud une prise d'essai voisine de 1 gr. par 15 cm³ d'acide chlorhydrique N. On épuise le mélange avec 45 cm³ d'éther employés en trois fois. Le résidu de l'évaporation des solutions éthérées dans un vase taré constitue l'acide iodosalicylique que l'on dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique et que l'on pèse.

La solution de chlorure de manganèse séparée de la solution éthérée est évaporée dans un creuset taré, puis le résidu de chlorure de manganèse est transformé par calcination en oxyde salin O^4Mn^3 qui est pesé.

Le coefficient permettant de transformer l'oxyde salin O^4Mn^3 en manganèse est 0 gr. 7169.

Prise d'essai en sel : 0 gr. 9185 ; O^4Mn^3 : 0 gr. 129 ; Mn pour la prise d'essai : 0 gr. 09248.

Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^8O^6I^2Mn$
Mn 0/0 10,06	Mn 0/0 10,06

Acide iodosalicylique pour la prise d'essai : 0 gr. 800.

Trouvé 0/0	Calculé 0/0
Acide iodosalicylique 87,09	91,03

II. — *Dosage du manganèse par pesée de O^4Mn^3 formé avec OMn provenant de la décomposition du sel par la soude et dosage de l'acide iodosalicylique par pesée du rouge de Lautemann obtenu avec l'iodosalicylate de sodium de la prise d'essai.*

Une solution aqueuse étendue renfermant 0 gr. 8775 d'iodosalicylate manganeux est additionnée peu à peu de 10 cm³ de soude N. L'oxyde manganeux formé est recueilli sur un filtre, lavé, puis séché à 100°. On incinère dans un creuset taré le filtre séparé de l'oxyde, puis on ajoute aux cendres l'oxyde manganeux qu'on transforme par calcination en O^4Mn^3 que l'on pèse.

La solution alcaline d'iodosalicylate de sodium obtenue est étendue à 250 cm³ avec l'eau de lavage de l'oxyde manganeux. On en prélève

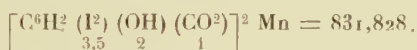
deux portions de 100 cm³; l'une est additionnée de 1 gr. de carbonate de sodium, l'autre de 7 cm³ de soude N. On transforme au moyen de l'iode ioduré l'iodosalicylate de sodium de chaque partie en rouge de Lautemann qui est recueilli, séché à 100° et pesé.

Le coefficient permettant de transformer le poids du rouge de Lautemann en acide iodosalicylique est le rapport 263,995 : 343,886, c'est-à-dire 0,7677.

Prise d'essai du sel : 0 gr. 8775; O⁴Mn³ : 0,119; Mn pour la prise d'essai : 0,0853. Trouvé Mn o/o : 9,72.

Rouge de Lautemann : 0 gr. 3955 et 0 gr. 400 c'est-à-dire 1 gr. pour la prise d'essai; acide iodosalicylique pour la prise d'essai : 0,76768. Trouvé : acide iodosalicylique o/o : 87,48.

VII. — Diiodo-3.5.salicylate de manganèse.



1. PRÉPARATION. — Ce sel a été obtenu par double décomposition entre le diiodo-3.5-salicylate de sodium et le sulfate manganoux (SO⁴Mn, 4OH²).

Dans une dissolution chaude renfermant 12 gr. de diiodosalicylate de sodium dans 300 cm³ d'eau, on introduit peu à peu et en agitant une solution de 4 gr. 50 de sulfate manganoux dans 50 cm³ d'eau. Le précipité qui se forme immédiatement est constitué par le diiodosalicylate manganoux, insoluble. Il est essoré à chaud, lavé avec un peu d'eau, puis desséché dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le rendement obtenu est le rendement théorique.

2. PROPRIÉTÉS. — Ce sel est cristallisé en fines aiguilles, blanches, réfringentes, insolubles dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool fort.

En suspension dans l'eau, il se colore en violet par addition de perchlore de fer dilué. Additionné d'ammoniaque ou de lessives alcalines, il est transformé en oxyde manganoux qui noircit bien vite et salicylates. Il est décomposé par le sulfhydrate d'ammonium avec production de sulfure manganoux et par une solution de carbonate de sodium avec production de carbonate de manganèse.

ANALYSE. — I. *Dosage de l'iode diiodosalicylique par pesée après extraction par l'éther en milieu chlorhydrique et dosage du manganèse à l'état d'oxyde salin O^4Mn^3 sur la liqueur chlorhydrique de chlorure manganoux.*

On traite à chaud 1 gr. du sel avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique N additionnés de 10 cm³ d'eau. On épuise le mélange refroidi renfermant l'acide diiodosalicylique insoluble et le chlorure de manganèse dissous avec 45 cm³ d'éther, employés en trois fois.

Les solutions éthérées réunies sont évaporées dans une fiole tarée ; le résidu d'acide diiodosalicylique est séché dans le vide en présence d'acide sulfurique et de charbon activé, puis pesé.

L'eau-mère chlorhydrique est évaporée dans un creuset taré et le chlorure de manganèse constituant le résidu est transformé par calcination en O^4Mn^3 que l'on pèse.

Prise d'essai : 1 gr. ; acide diiodosalicylique pour la prise d'essai : 0 gr. 890.

Trouvé	Calculé
Acide diiodosalicylique : 89 0/0	pour $C^{12}H^6O^4I^2Mn$: 93,74
O^4Mn^3 pour la prise d'essai : 0 gr. 0815 ; Mn 0,0584.	

Trouvé	Calculé
Mn 0/0 : 5,84	Mn 0/0 : 6,49

II. — *Dosage du manganèse à l'état de O^4Mn^3 après transformation du sel en carbonate de manganèse par le carbonate de sodium.*

Une prise d'essai de 1 gr. environ du sel est additionnée, dans une capsule en platine, de 25 cm³ d'eau ; on ajoute au mélange maintenu au bain-marie 0 gr. 25 à 0 gr. 35 de carbonate de sodium anhydre. On décante sur un filtre la solution du diiodosalicylate alcalin formé, puis on entraîne sur le filtre avec l'eau de lavage le carbonate de manganèse que l'on sèche à 100°. Il est transformé ensuite par calcination dans un creuset taré en oxyde salin que l'on pèse.

Prise d'essai : 1 gr. 005 ; O^4Mn^3 : 0,0875 ; Mn : 0,0627. Trouvé : Mn 0/0 : 6,27.

III. — *Dosage du manganèse à l'état de O^4Mn^3 par calcination du sel.*

On incinère avec précaution une prise d'essai de 1 gr. environ dans une capsule de platine. On traite le résidu renfermant encore du car-

bone à deux reprises par quelques gouttes d'acide azotique qu'on évapore, puis on chauffe très fortement pour obtenir O^3Mn^3 sous forme d'un produit rouge que l'on pèse.

Prise d'essai : 1 gr. 0005 ; O^4Mn^3 : 0,0905 ; Mn^2 : 0,0648. Trouvé : Mn 0/0 : 6,48.

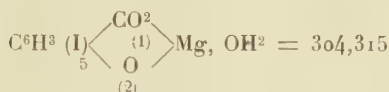
IV. — Dosage d'iode.

Substance : 0 gr. 552 ; I Ag : 0,593 ; I pour la prise d'essai : 0 gr., 3205.

Trouvé 0/0
58,07

Calculé
61,03

VIII. — Iodo-5-salicylate de magnésium.



1) PRÉPARATION. — Ce sel basique a été préparé par double décomposition entre le sel de baryum $[(C^6H^3) (I) (OH) (CO^2)]^2 Ba$ et le sulfate de magnésium $SO^4Mg, 7OH^2$.

On maintient au bain-marie bouillant un mélange de 5 gr. 30 d'acide iodo-5-salicylique, 2 gr. 90 de carbonate de baryum et de 150 cm³ d'eau jusqu'à ce que, après de fréquentes agitations, tout l'acide iodosalicylique soit transformé en sel de baryum soluble.

On sépare par filtration à chaud la solution d'iodosalicylate de baryum d'un léger excès de carbonate de baryum et dans cette liqueur limpide on ajoute peu à peu, en agitant, une solution renfermant 2 gr. 90 de sulfate de magnésium dans 40 à 50 cm³ d'eau. On additionne de 300 cm³ d'eau chaude le mélange maintenu au bain-marie. On isole par filtration à chaud le sulfate de baryum de la solution d'iodosalicylate de magnésium. Par refroidissement, la solution abandonne une grande partie du sel sous forme de petits cristaux, blancs, réfringents qu'on recueille. En distillant, dans le vide, les eaux-mères, on obtient le reste du sel en aiguilles blanches. On dessèche le produit total dans le vide en présence d'acide sulfurique.

2) PROPRIÉTÉS. — Ce sel basique cristallise en fines aiguilles, blanches, réfringentes, peu solubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool fort.

En suspension dans l'eau, il donne avec le perchlorure de fer dilué la réaction des salicylates ; avec l'eau de baryte, il fournit de l'oxyde de magnésium.

Dosage du magnésium par pesée de l'oxyde de magnésium après transformation du sel en carbonate de magnésium et iodo-salicylate au moyen du carbonate de sodium. Dosage de l'acide iodosalicylique par pesée du rouge de Lautemann formé avec l'iodosalicylate de sodium

On dissout une prise d'essai voisine de 1 gr. dans 100 cm³ d'eau bouillante et on ajoute peu à peu à la dissolution chaude un léger excès d'une solution de carbonate de sodium à 5 gr. o/o (soit 6 cm³). On sépare, par filtration à chaud, la solution d'iodo-5-salicylate de sodium formé, du carbonate de magnésium qu'on lave bien à l'eau chaude.

Le carbonate de magnésium séché à 100° a été transformé par calcination dans un creuset taré en oxyde O Mg que l'on pèse.

La solution refroidie d'iodosalicylate de sodium a été étendue à 200 cm³. On a prélevé 100 cm³ de la dilution qu'on a additionnée de 0 gr. 75 à 0 gr. 80 de carbonate de sodium anhydre, puis portée au bain-marie et mélangée avec un excès d'une solution d'iode iodurée. On a recueilli comme cela a été indiqué le rouge de Lautemann qui a été pesé.

Le coefficient qui permet de passer du poids de l'oxyde de magnésium au poids de magnésium est 0,60317 ; celui qui donne le poids d'acide iodosalicylique correspondant au poids du rouge de Lautemann est 0,76768.

Subst., 1 gr. 1185 et 0 gr. 853 ; O Mg, 0 gr. 1445 et 0 gr. 109 ; Mg, 0 gr. 08715 et 0 gr. 0657.

Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ³ O ³ IMg, OH ²	Calculé pour C ⁷ H ³ O ³ IMg, 2OH ²
Mg 0/0 7,79 et 7,70	Mg 0 0 7,99	Mg 0 0 7,54

Rouge de Lautemann, 0 gr. 608 et 0 gr. 460½ pour la moitié des prises d'essai ; 1 gr. 216 et 0 gr. 920 pour les prises totales ; acide

iodosalicylique pour les prises d'essai : 0 gr. 9335 et 0 gr. 7062.

Trouvé	Calculé	Calculé
ac. iodosal. o/o 83,63	pour $C^7H^3O^3IMgOH^2$	pour $C^7H^3O^3IMg_2OH^2$
et 82,79	ac. iodosal. o/o 86,74	81,86

Dosage par pesée de l'acide iodosalicylique extrait par l'éther de la solution d'iodosalicylate de sodium séparée du carbonate de magnésium.

On a évaporé au bain-marie 100 cm³ de la liqueur alcaline restante à 25 cm³ environ. On a traité la solution refroidie et placée dans une ampoule à décantation par un excès d'acide chlorhydrique N (soit 5 cm³) et on a épuisé l'acide iodosalicylique déplacé au moyen de 50 à 60 cm³ d'éther employés en trois fois.

Les liqueurs étherées ont été évaporées dans un vase taré, puis le résidu constitué par l'acide iodosalicylique a été séché dans le vide en présence d'acide sulfurique, puis pesé.

Subst., 0 gr. 853 ; acide iodosalicylique, 0 gr. 3585 ; acide iodé pour la prise d'essai totale : 0 gr. 7170.

	Trouvé
Acide iodosalicylique o/o :	84,05

IX. — Diiodo-3-5-salicylate de lithium.



1^o PRÉPARATION. — Dans un mélange de 5 gr. d'acide diiodosalicylique et de 15 cm³ d'eau distillée, on ajoute peu à peu 0 gr. 47 de carbonate de lithium c'est-à-dire une quantité un peu inférieure à la quantité théorique. En chauffant le mélange, on obtient vite une solution jaune pâle qui filtrée abandonne en refroidissant et avec le temps le sel sous forme de cristaux nacrés qu'on recueille et sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le rendement est voisin du rendement théorique.

2^o PROPRIÉTÉS. — Ce sel est en cristaux blancs, très solubles dans l'eau, l'alcool, un peu solubles dans l'éther, insolubles dans le ben-

zène et l'éther de pétrole. La solution aqueuse additionnée de perchlorure de fer étendu prend une coloration violette ; additionnée d'acide chlorhydrique dilué ou d'une solution de chlorure de sodium, elle abandonne l'acide salicylique diiodé insoluble ou son sel de sodium peu solubles (2 parties dans 100 parties).

I. — *Dosage du lithium à l'état de sulfate.*

On incinère avec précaution dans un creuset taré une prise d'essai de 0 gr. 751 du sel. Après refroidissement, on arrose à deux reprises les cendres avec quelques gouttes d'un mélange d'acide azotique (2 vol.) et d'acide sulfurique (1 vol.). On évapore l'excès d'acide, puis on calcine le résidu d'abord doucement, puis fortement. Dans ce traitement, il y a un dégagement d'iode. On pèse finalement le sulfate de lithium obtenu. Le coefficient 0,1262 permet de passer du poids de sulfate au poids de lithium.

Subst., 0 gr. 751 ; SO^4Li^2 : 0 gr. 099 : Li : 0,01249.

Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^3\text{O}^3\text{I}^2\text{Li}, \text{OH}^2$
Li 0/o 1.663	Li 0/o 1.676

II. — *Dosage de l'acide diiodosalicylique par pesée du rouge de Lautemann.*

Une prise d'essai de 0 gr. 425 est additionnée de 100 cm^3 d'eau chaude, puis on ajoute à la solution 1 gr. de carbonate de sodium et un excès d'une solution d'iode N/2. Après avoir maintenu le mélange au bain-marie pendant une heure, on recueille, lave, sèche et pèse le rouge de Lautemann formé dans les conditions déjà indiquées.

Subst., 0 gr. 425 ; acide diiodosalicylique. 0 gr. 4047.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^3\text{O}^3\text{I}^2\text{Li}, \text{OH}^2$
acide diiodé 0/o :	95,24	acide diiodé 0/o 94,21

III. — *Dosage de l'iode par le procédé à la chaux, sur le sel de la première préparation.*

Subst., 0 gr. 368 ; I Ag. 0 gr. 419.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^3\text{O}^3\text{I}^2\text{Li}, \text{OH}^2$
I 0/o :	61,53	61,33

Nous avons essayé, sans succès, de préparer le diiodo-3.5-salicylate basique de lithium $C^6H^2I^2 \begin{smallmatrix} CO^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{smallmatrix} Li^2$ en ajoutant au mélange de 3 gr. 90 d'acide diiodosalicylique et de 20 cm³ d'eau 0 gr. 73 de carbonate de lithium. On a obtenu à chaud une solution qui, après filtration, a été évaporée dans le vide en présence d'acide sulfurique. Les cristaux blancs ainsi obtenus ont été séchés.

Leur analyse, ainsi que leurs propriétés, montrent qu'ils ont la composition du diiodo-3.5-salicylate neutre de lithium décrit précédemment.

Dosage du lithium à l'état de sulfate.

Subst., 0 gr. 6495 ; SO^4Li^2 , 0 gr. 0875. Trouvé : Li 0/0, 1 gr. 72.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DE QUELQUES SELS ORGANIQUES DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE ET DE L'ACIDE DIODO-3,5-SALICYLIQUE

Généralités.

Ces sels ont été préparés par l'action de ces acides iodosalicyliques sur les bases organiques ou par l'action de leurs sels de sodium sur les sulfates d'alcaloïdes.

Après avoir décrit le mode de préparation de chacun de ces sels, nous ferons connaître quelques-unes de leurs réactions et aussi leurs propriétés physiques. Nous avons recherché les éléments importants, azote, iode, que contiennent ces sels organiques.

Un ou plusieurs dosages d'iode ont été effectués sur chacun d'eux.

I. — Iodo-5-salicylate d'antipyrine.



1) PRÉPARATION. — On a obtenu ce sel en dissolvant dans 25 cm³ d'alcool à 60°, 2 gr. 64 d'acide iodo-5-salicylique et 1 gr. 88 d'antipyrine. Après avoir maintenu la solution pendant quelques minutes au bain-marie, on distille la plus grande partie de l'alcool. Le résidu huileux obtenu ainsi cristallise par refroidissement; on essore les cristaux que l'on sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Le rendement est de 4 gr. 35.

Les eaux-mères évaporées laissent un résidu insignifiant.

Le produit brut, presque pur, fond à 124°; il renferme de l'iode et de l'azote.

2) **PURIFICATION ET PROPRIÉTÉS.** — Pour obtenir le sel à l'état pur on le dissout à chaud dans 25 cm³ d'alcool à 90°; la liqueur en refroidissant abandonne l'iodosalicylate d'antipyrine en aiguilles blanches, réfringentes, fusibles à 126° et qui se décomposent à une température plus élevée.

Ce sel est soluble dans l'alcool, le chloroforme, soluble à chaud dans le benzène, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

Ce sel est en grande partie hydrolysé dans l'eau portée à l'ébullition : l'acide iodosalicylique se sépare en gouttelettes huileuses qui, par refroidissement, se prennent en cristaux. On les sépare par filtration de la liqueur renfermant l'antipyrine. Cette solution prend avec le perchlorure de fer une coloration rouge intense qui disparaît par une grande dilution avec de l'eau ; additionnée d'azotite de sodium, en milieu acide, elle donne une coloration verte. L'acide iodosalicylique resté sur le filtre mouillé avec un peu d'eau, se colore en violet par addition d'une trace de perchlorure de fer.

L'iodosalicylate d'antipyrine est soluble dans une solution de carbonate de sodium ; ajoute-t-on à cette liqueur un excès d'iode ioduré et maintient-on le mélange au bain-marie quelques instants, on obtient du rouge de Lautemann qu'on peut recueillir après acidulation par l'acide sulfurique et décoloration de l'iode par le gaz sulfureux.

Dosage de l'iode :

Subst., 0 gr. 627 ; I Ag, 0 gr. 3165.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁷ O ⁴ N ² I
I 0/0.	27,28	28,07

II. — Diiodo-3.5-salicylate d'antipyrine.



1) **PRÉPARATION.** — Ce sel a été préparé en dissolvant à chaud 3 gr. 90 d'acide diiodo-3.5-salicylique et 1 gr. 88 d'antipyrine dans 25 à 30 cm³ d'alcool à 60°. La liqueur est maintenue quelques minutes au bain-marie, puis abandonnée au refroidissement. On décante alors le liquide aqueux surnageant un précipité huileux. Ce liquide aqueux fournit par évaporation un résidu constitué par l'antipyrine

qui ne s'est pas combinée. Le dépôt huileux n'a cristallisé qu'au bout de quelques jours ; les cristaux sont délayés dans un peu d'eau, recueillis, lavés, puis séchés dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le poids est de 4 gr. 60. Ce produit est un mélange d'acide diiodosalicylique et de diiodosalicylate d'antipyrine.

Pour séparer les deux constituants du mélange, on les dissout à chaud dans 25 cm³ d'alcool méthylique. La liqueur abandonnée par refroidissement des cristaux blancs, réfringents, qui recueillis et séchés à 100° deviennent ternes. A 170-180°, ils se décomposent déjà en donnant de l'iode, puis fondent vers 217°. Ils sont formés d'acide diiodosalicylique impur ; ils ne renferment pas d'azote.

L'eau-mère, concentrée par distillation, fournit 2 grammes environ de diiodosalicylate d'antipyrine.

2) PROPRIÉTÉS. — Ce sel est sous forme de petits cristaux agglomérés blancs, très légèrement jaunes, fondant à 114° et se décomposant à température plus élevée.

Il est un peu soluble dans l'eau chaude ; la partie insoluble devient huileuse. Il est soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le chloroforme, le benzène surtout à chaud.

Il est hydrolysé dans l'eau bouillante moins facilement que l'iodo-5-salicylate d'antipyrine. La liqueur séparée, après refroidissement, de l'acide diiodé insoluble renferme de l'antipyrine, car cette liqueur fournit les réactions de cette base.

Le diiodosalicylate d'antipyrine peut être transformé en rouge de Lautemann quand on traite à chaud sa solution dans le carbonate de sodium par un excès d'iode ioduré.

Dosage de l'iode par le procédé à la chaux.

Subst., 0 gr. 425 ; I Ag, 0 gr. 3454.

I o/o	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ O ⁵ N ² I ²
	43,92	43,91

III. — Iodo-5-salicylate neutre de quinine.



1) PRÉPARATION. — Ce sel neutre a été obtenu en faisant réagir l'hydrate de quinine sur une solution alcoolique d'acide iodo-5-salicylique.

On ajoute 1 gr. 90 d'hydrate de quinine à une dissolution de 2 gr. 64 d'acide iodosalicylique dans 20 à 25 cm³ d'alcool à 90°. Après avoir maintenu quelques minutes au bain-marie la solution jaunâtre obtenue, on distille une partie de l'alcool. En refroidissant, la liqueur abandonne un produit visqueux qui n'a pas cristallisé au bout de plusieurs jours de repos. On décante alors le liquide surnageant et, dès le lendemain, le produit visqueux s'est pris en une masse cristalline qu'on essore. On dissout les cristaux dans 25 cm³ d'alcool à 90° bouillant. Par refroidissement, la solution fournit une première cristallisation (2 gr. 90) du sel formé d'aiguilles, à peines jaunes, réfringentes. Deux autres cristallisations fractionnées faites avec l'eau-mère donnent des cristaux en aiguilles identiques.

Le rendement total est voisin de 4 grammes.

Le produit ainsi obtenu renferme de l'azote, ainsi que de l'iode.

2) PROPRIÉTÉS. — Ce sel fond très nettement à 166° et se décompose à une température plus élevée de quelques degrés. Il est soluble dans le chloroforme, moins soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

Il est lévogyre. En solution à 1 p. 100 dans l'alcool à 95°, le pouvoir rotatoire spécifique est :

$$[\alpha]_D^{20} = - 82.05 \text{ (A} = - 1.039'; l = 2; T = 21^{\circ})$$

Dosage par pesée de la quinine déplacée par un alcali et extraite à l'éther.

On mélange bien au mortier une prise d'essai voisine de 1 gramme du sel avec un léger excès de soude N. On transvase le mélange de quinine et d'iodosalicylate de sodium dans une ampoule à décantation ; on y ajoute l'eau de lavage du mortier. On extrait la quinine avec 25 cm³ d'éther ayant servi à laver le mortier, puis deux fois avec

15 cm³ d'éther. On réunit les solutions éthérées, puis on les évapore dans une fiole tarée à la température du laboratoire. On sèche à 100° le résidu de l'évaporation de l'éther formé par la quinine anhydre que l'on pèse.

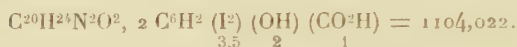
	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ²⁴ O ⁸ N ² I ²
Quinine o/o	37,94	38,05

ANALYSE. — *Dosage de l'iode :*

Subst., 0 gr. 7064 ; I Ag, 0 gr. 3925.

	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ²⁴ O ⁸ N ² I ²
I o/o	30,03	29,78

IV. — Diiodo-3.5-salicylate neutre de quinine.



1) PRÉPARATION. — Nous avons préparé ce sel neutre en faisant réagir l'hydrate de quinine sur une solution d'acide diiodosalicylique dans l'alcool.

Dans une dissolution chaude de 3 gr. 90 d'acide diiodosalicylique dans 50 cm³ d'alcool à 90°, on introduit 1 gr. 90 d'hydrate de quinine.

La solution jaune obtenue abandonne presque aussitôt en refroidissant le sel en petits cristaux jaunes pâles. On maintient le mélange au bain-marie pendant quinze minutes environ, puis on laisse refroidir la liqueur. On obtient une masse cristalline formée de cristaux agglomérés que l'on recueille et que l'on sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le rendement est de 4 gr. 80. L'eau-mère fournit une très faible quantité d'un sel moins pur.

2) PROPRIÉTÉS. — Le diiodo-3.5-salicylate de quinine est constitué de petits cristaux assemblés, jaune pâle, réfringents.

Il fond à 195-196° en se décomposant. Très peu soluble dans le chloroforme, l'éther, le benzène, il est peu soluble dans l'acétone.

Il est soluble dans 110 parties d'alcool à 95°.

Il renferme de l'iode ainsi que de l'azote.

ANALYSE. — Le *dosage de la quinine* du diodosalicylate de quinine a été effectué dans des conditions identiques à celles décrites pour le dosage de cet alcaloïde dans l'iodosalicylate de quinine.

	Trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{32}O^8N^2I^1$
Quinine anhydre o/o :	29,14	29,36.

Dosage de l'iode.

Subst., 0 gr. 496 ; I Ag, 0,419.

	Trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{32}O^8N^2I^1$
I o/o	45,66	45,98

V. — Iodo-5-salicylate neutre de strychnine.



1) PRÉPARATION. — Ce sel a été obtenu par double décomposition entre l'iodo-5-salicylate de sodium et le sulfate neutre de strychnine.

Dans une dissolution chaude de 4 gr. 28 de sulfate neutre de strychnine dans 400 cm³ d'eau, on introduit une solution de 2 gr. 88 d'iodosalicylate de sodium dans 50 cm³ d'eau chaude. Vers la fin de l'addition, il se forme un précipité qui colle aux parois du ballon. On maintient le mélange au bain-marie pendant quinze minutes environ et on l'abandonne au refroidissement. On sépare les eaux-mères du précipité que l'on sèche ; le rendement est de 5 gr. 50. Les eaux-mères sont concentrées par évaporation au bain-marie au volume de 10 à 15 cm³ ; en refroidissant, cette liqueur fournit une faible proportion de produit qu'on sépare par filtration. Le liquide filtré, acidulé par l'acide chlorhydrique, donne un peu d'acide iodosalicylique n'ayant pas réagi. La liqueur chlorhydrique séparée de l'acide iodé et additionnée d'une solution de chlorure de baryum fournit un abondant précipité de sulfate de baryum.

On purifie l'iodo-5-salicylate de strychnine formé en dissolvant le produit (5 gr. 50) dans 200 cm³ d'alcool à 90° bouillant. La solution abandonne en refroidissant une partie importante (3 gr. 60) du sel de strychnine en beaux cristaux ; l'eau-mère, après concentration, donne 1 gr. 45 de sel en cristaux plus petits.

Nous nous sommes assuré que le sel ainsi obtenu ne renfermait pas de soufre, mais renfermait bien de l'iode et de l'azote.

La solution aqueuse alcaline obtenue en traitant le produit de la fusion de 0 gr. 10 du sel avec 0 gr. 70 du mélange azotate de potassium et carbonate de sodium a été soumise aux deux essais suivants :

1° quelques centimètres cubes de cette liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique ne précipitent pas par la solution de chlorure de baryum : le sel ne renferme donc pas de sulfate.

2° 5 à 6 cm³ du liquide restant, additionnés d'un excès d'une solution de nitrate d'argent, puis d'un excès d'acide azotique, fournissent un précipité d'iodure d'argent. Cet halogénure a été caractérisé en le réduisant par le zinc et l'acide sulfurique dilué. La liqueur séparée de l'argent réduit et additionnée d'hypochlorite de sodium cède de l'iode qui colore le chloroforme en violet.

L'azote a été caractérisé dans ce sel par la méthode de N. Castellana avec le mélange magnésium-carbonate de potassium.

Les essais précédents, effectués tant sur les eaux-mères obtenues dans la préparation que sur le sel purifié, indiquent bien que nous avons obtenu l'iodo-5-salicylate de strychnine.

2) PROPRIÉTÉS. — L'iodo-5-salicylate neutre de strychnine est cristallisé en cristaux rhomboédriques, blancs nacrés, qui brunissent dès 210° et fondent à 218° en se décomposant. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, assez soluble dans l'alcool, très peu soluble dans le benzène ; il est insoluble dans l'éther.

Il cristallise avec une molécule d'eau : une prise d'essai finement pulvérisée de 1 gr. 0322 a subi dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique et de charbon activé, puis à l'étuve à 103° une perte totale de 0 gr. 004. Si on admet que ce sel retient une molécule d'eau de cristallisation et par suite que son poids moléculaire est 616,203, la perte en eau ainsi déterminée a été de 15,72 pour une molécule.

L'iodo-5-salicylate neutre de strychnine est dextrogyre. C'est une propriété imprévue, car on s'attendait à ce que ce sel soit lévogyre comme le sulfate neutre de strychnine.

Sa solution chloroformique à 1 gr. 024 pour 25 cm³, examinée au polarimètre à la température de 19° dans un tube de 20 cm. donne une déviation de + 0°40', ce qui correspond à un pouvoir spécifique $\alpha_D = + 8^{\circ}05$.

ANALYSE. — *Dosage de l'iode.*

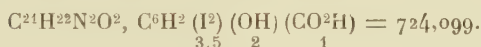
Substance : 0 gr. 7368 et 0 gr. 7238 ; IAg : 0 gr. 268 et 0 gr. 2645.

	Trouvé	Calculé pour $C^{28}H^{27}O^5N^2I, OH^2$
I o/o	19,67 et 19,75	20,60

Dosage de la strychnine. — Une prise d'essai du sel bien pulvérisé un peu inférieure à 1 gr. est mélangée dans une ampoule à décantation avec 40 à 50 cm³ d'eau. On déplace la strychnine en ajoutant au mélange un léger excès d'ammoniaque. On extrait l'alcaloïde au moyen de 50 cm³ de chloroforme employés en trois fois. On évapore avec précaution les solutions chloroformiques dans une fiole tarée. Comme la strychnine retient, même à 105°, des traces de chloroforme, on traite le résidu de l'évaporation par 5 à 10 cm³ de benzène qu'on distille ⁽¹⁾. On répète ce traitement une seconde, puis une troisième fois. Le benzène, en distillant, entraîne le chloroforme qui souillait la strychnine. L'alcaloïde séché à 100° est pesé :

	Trouvé	Calculé pour $C^{28}H^{27}O^5N^2I, OH^2$
Strychnine o/o : 54,11		54,23

VI. — **Diiodo-3.5-salicylate neutre de strychnine.**



1. **PREPARATION.** — Le diiodo-3.5-salicylate de strychnine a été préparé en faisant réagir une solution aqueuse du diiodo-3.5-salicylate de sodium (2 mol.) sur une dissolution de sulfate neutre de strychnine (1 mol.) dans l'eau.

On introduit une solution aqueuse chaude de 2 gr. 76 de diiodosalicylate de sodium dans 150 cm³ d'eau, dans une solution de 2 gr. 56 de sulfate de strychnine dans le même volume d'eau bouillante.

Un précipité blanc, résineux, apparaît dès le début de l'addition. On abandonne au refroidissement le mélange qu'on a maintenu 15 minutes environ au bain-marie. On recueille le produit qui forme

⁽¹⁾ Nous devons à M. P. Bourcet cette méthode de purification de la strychnine extraite pour le chloroforme.

alors une masse dure : on l'écrase au mortier, on l'essore, le lave et le sèche. Le rendement est voisin du rendement théorique.

Pour purifier ce sel, on le dissout dans 180-200 cm³ d'alcool à 90° chaud. En refroidissant, la liqueur fournit une grande partie du produit en beaux cristaux. En concentrant l'eau-mère par distillation d'une partie de l'alcool, on obtient le reste du sel en cristaux identiques.

Les eaux-mères de la préparation ont été évaporées au bain-marie de façon à les réduire à un faible volume (20 cm³ environ). Par refroidissement, ce liquide fournit un précipité peu important qu'on sépare par filtration. Le filtrat acidulé par l'acide chlorhydrique abandonne un peu d'acide diiodosalicylique insoluble qu'on élimine par filtration. Le nouveau filtrat donne la réaction des sulfates, puis la réaction des alcaloïdes avec le réactif de Valser. Enfin, en évaporant à sec quelques centimètres cubes de cette liqueur chlorhydrique, on obtient avec le résidu la réaction colorée que donne la strychnine avec l'anhydrique chromique et l'acide sulfurique.

Ces essais montrent qu'une petite quantité des sels mis en réaction n'ont pas réagi et aussi que le diiodosalicylate de strychnine est un peu soluble dans l'eau.

Nous nous sommes assuré, comme pour l'iodo-5-salicylate de strychnine, que le diiodo-3.5-salicylate de strychnine ne contenait pas de soufre et renfermait bien de l'azote et de l'iode.

En outre, on a caractérisé la strychnine dans ce sel. Pour cela on traite quelques cristaux par l'eau chaude et une ou deux gouttes d'ammoniaque. On épuise par le chloroforme la liqueur alcaline ainsi obtenue, renfermant le diiodosalicylate d'ammonium soluble et la strychnine sous forme d'un précipité léger. La solution chloroformique de strychnine fournit les deux réactions colorées de cette base, réactions données l'une par le bichromate sulfurique, l'autre par le vanadate d'ammonium.

2. PROPRIÉTÉS. — Le diiodo-3.5-salicylate de strychnine se présente en cristaux blancs, réfringents, assez semblables à ceux de l'iodo-5-salicylate de strychnine. Il brunit à 210° et fond à 212° en se décomposant.

Il est assez soluble dans le chloroforme d'où il cristallise en prismes allongés par évaporation lente du solvant. Il est moins

soluble dans l'alcool fort, assez soluble à chaud dans le benzène et il est insoluble dans l'éther.

Ce sel est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire spécifique déterminé sur une solution chloroformique contenant 1 gr. 701 de sel desséché, d'abord dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de charbon activé, puis à l'étuve à 103^0 , pour 25 cm^3 de chloroforme, est $\alpha_D = + 13^04'$ à 21^0 .

2 gr. 498 de ce sel subissent dans les conditions indiquées précédemment une perte de 0 gr. 0085 ; la perte pour 100 gr. est de 0 gr. 380 et pour la molécule anhydre (724,099) elle est de 2 gr. 051.

Dosage de l'iode.

Substance : 0 gr. 621 et 0 gr. 7489 ; IAg : 0 gr. 388 et 0 gr. 435.

	Calculé pour			
	Trouvé	$\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^5\text{N}^2\text{I}^2$	pour $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^5\text{N}^2\text{I}^2\text{OH}^2$	pour $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^5\text{N}^2\text{I}^2\text{OH}^2$
I o/o	33,77	35,05	34,20	33,37
	et 31,39			

Nous indiquerons que ce sel étant très riche en carbone, le mélange résultant du chauffage de cette substance avec la chaux renferme une proportion très grande de charbon qui rend les lavages difficiles, ce dernier retenant fortement l'iodure de calcium.

Il est vraisemblable aussi que ce sel cristallise avec une ou deux molécules d'eau qu'il ne perd pas à 103^0 .

Dosage de la strychnine par pesée. — Le dosage de la strychnine de ce sel a été effectué dans des conditions semblables à celles que nous avons indiquées pour le dosage de cet alcaloïde dans l'iodosalicilate de strychnine.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^5\text{N}^2\text{I}^2$
Stychnine o/o :	45,64	46,15

CONCLUSIONS

PREMIÈRE PARTIE

Au début de ce travail, nous avons mentionné les travaux faits par un grand nombre de chimistes dans le but d'obtenir l'acide iodo-5-salicylique et l'acide diiodo-3.5-salicylique à l'état de pureté.

Cette partie bibliographique est intéressante car elle fait connaître l'origine des méthodes d'ioduration du phénol et des acides oxybenzoïques.

Lautemann, en chauffant un mélange d'iode et d'acide salicylique ou une solution d'iode et d'acide salicylique dans l'alcool, puis en traitant par un alcali les produits qui, pensait-il, avaient fourni une réaction, a obtenu un mélange d'acide iodosalicylique, d'acide diiodosalicylique encore impurs, et aussi du triiodophénol et le rouge de Lautemann à l'état de pureté.

C'est Kekulé qui a expliqué le mécanisme de l'action de l'iode sur l'acide salicylique en indiquant qu'un alcali ou un oxydant était nécessaire pour que la réaction ait lieu, alcali ou oxydant éliminant l'acide iodhydrique formé quand l'iodation a lieu. Aussi, ce savant a imaginé une méthode d'iodation qui consiste à faire réagir l'iode et l'acide iodique sur l'acide salicylique, méthode qui est encore employée.

Weselsky, admettant l'idée de Kekulé, est l'auteur d'un autre procédé d'iodation où on utilise l'iode et comme oxydant l'oxyde jaune de mercure.

Cofman, plus récemment, a employé le chlorure d'iode pour transformer l'acide salicylique en acide diiodosalicylique. Le chlorure d'iode en présence d'eau donnerait, d'après l'auteur, la réaction :



L'iode de l'acide hypoiodeux se fixe à la place de l'hydrogène du composé organique, cet hydrogène s'unissant au radical oxydryle pour former une molécule d'eau.

La méthode d'iodation de Birbaum et Reindern, où l'on fait réagir l'iode sur le salicylate d'argent, est une application de la théorie de Kekulé.

Il en est de même de la méthode d'Otto Dimroth où on emploie l'iode et le salicylate de mercure.

De tous ces savants, Miller est le seul qui ait pu séparer l'acide iodo-5-salicylique à l'état de pureté de son isomère l'acide iodo-3-salicylique qui se forme en même temps. Il a établi leur constitution quoique, à cet effet, il ait utilisé la réaction peu fidèle de la potasse en fusion sur ces acides iodosalicyliques.

Ces auteurs n'ont pas obtenu l'acide iodo-3.5-salicylique ayant toujours les mêmes propriétés et ils n'ont pas établi sa constitution de façon certaine.

M. Brenans et ses élèves ont préparé l'acide iodo-5-salicylique et l'acide iodo-3-salicylique en décomposant par l'acide iodhydrique les diazo des acides aminosalicyliques correspondant. Ces deux isomères traités par l'iode et l'oxyde de mercure donnent l'un et l'autre l'acide diiodo-3.5-salicylique dont la constitution est ainsi établie de façon sûre. L'acide diiodo-3.5-salicylique soumis à l'action de l'iode et d'un alcali engendre le triiodo-2.4.6-phénol, ce qui est une nouvelle preuve de la constitution de cet isomère diiodé.

Quelques sels minéraux de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique ont été obtenus par les auteurs cités, mais aucun sel organique de ces acides iodés n'avait été préparé jusqu'ici.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Nous avons préféré la méthode de Weselsky pour préparer l'acide iodo-5-salicylique et l'acide diiodo-3.5-salicylique dont nous avons eu besoin pour notre travail.

C'est que les méthodes où on utilise l'iode et un alcali libre ou carbonaté, ou l'iode et l'acide iodique, donnent un rendement peu élevé en acides iodosalicyliques difficiles à séparer à l'état pur ; celle de Cofman nécessite l'emploi de chlorure d'iode dont la préparation et l'usage sont dangereux.

L'acide iodo-5-salicylique et l'acide iodo-3-salicylique prennent naissance ensemble dans ces méthodes d'iodation de l'acide salicyli-

que : la séparation de l'acide iodo-5-salicylique de son isomère a lieu au moyen de son éther acétique.

Pourtant, le procédé de Weselsky effectué avec des proportions convenables d'iode et d'oxyde jaune fournit l'acide diiodo-3.5-salicylique presque exempt d'acides monoiodés.

Pour séparer l'acide diiodo-3.5-salicylique de l'acide iodo-5-salicylique mélangé d'un peu de l'acide iodo-3-salicylique, les auteurs transforment ces acides iodosalicyliques en leurs sels de baryum ; le sel de baryum de l'acide diiodosalicylique, étant peu soluble, cristallise d'abord, puis le sel de baryum de l'acide monoiodosalicylique cristallise ensuite. Cette transformation des acides iodosalicyliques en sels de baryum est une opération longue ; en outre, la séparation des sels de baryum par cristallisations fractionnées nécessite l'évaporation d'une grande quantité de liqueur.

La modification que nous avons apportée dans le mode de séparation de ces acides iodosalicyliques consiste à les transformer d'abord en leurs sels de sodium assez solubles en employant la quantité nécessaire de carbonate de sodium anhydre, puis à décomposer ces sels de sodium en sels de manganèse au moyen d'une solution renfermant la proportion de sulfate manganoux SO_4Mn , 4OH^2 correspondant à celle de carbonate de sodium. Le diiodosalicylate de manganèse ainsi formé est presque totalement insoluble, alors que l'iodosalicylate de manganèse est très soluble. En décomposant par un acide minéral la solution d'iodosalicylate de manganèse, on obtient l'acide iodosalicylique encore impur qui est purifié en le transformant en son éther acétique que l'on saponifie au moyen de la soude alcoolique. Le diiodosalicylate de manganèse essoré est mis en suspension dans l'eau chaude et décomposé par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi l'acide diiodosalicylique qui, après une seule cristallisation dans l'alcool, est à l'état de pureté.

L'eau-mère alcoolique renferme un peu de triiodo-2.4.6-phénol provenant vraisemblablement de la présence de traces de phénol dans l'acide salicylique.

CHAPITRE II

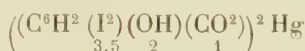
Dans ce chapitre, nous décrirons la préparation, les propriétés et l'analyse de quelques sels minéraux des acides iodo-5- et diiodo-3.5-salicylique qui n'avaient pas encore été obtenus.

Nous avons préparé l'iodo-5-salicylate neutre de mercure



en introduisant dans une solution renfermant 2 mol. d'iodosalicylate de sodium et un excès connu de solution N de soude une solution d'acétate neutre de mercure (1 mol.) contenant, afin d'éviter l'hydrolyse de ce sel, un excès d'acide acétique correspondant à l'excès de soude.

Le diiodo-3.5-salicylate neutre de mercure



a été préparé de la même façon avec le diiodosalicylate de sodium alcalin et l'acétate mercurique acétique.

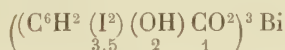
Ces sels présentent les réactions des sels de mercure et des salicylates.

Ils sont transformés l'un et l'autre au moyen d'une solution d'iode ioduré et d'un excès de carbonate de sodium en rouge de Lautemann.

L'acide iodosalicylique de l'iodo-5-salicylate de mercure a été dosé par pesée du rouge de Lautemann.

Le dosage du mercure de ces deux sels a été effectué par la méthode à la chaux sodée, le dosage de l'iode par le procédé à la chaux.

Le diiodo-3.5-salicylate neutre de bismuth



a été obtenu par double décomposition entre le diiodosalicylate de sodium et l'azotate neutre de bismuth en milieu glyciné.

Il possède les propriétés des sels de bismuth.

Le dosage des constituants de ce sel a été fait après sa décomposition par l'acide chlorhydrique : le bismuth précipité par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure a été transformé en oxyde O^3Bi^2 ; l'acide diiodosalicylique extrait par l'éther a été pesé puis déterminé, pour contrôle, par pesée du rouge de Lautemann.

Nous avons préparé le diiodo-3.5-salicylate neutre d'aluminium



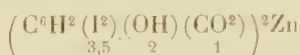
dans l'action du sulfate d'aluminium $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$, 18 OH^2 (1 mol.) sur le diiodosalicylate de sodium (6 mol.).

Ce sel fournit la réaction colorée des salicylates et les réactions des sels d'aluminium.

L'analyse de ce sel comprend le dosage par pesée de l'acide diiodosalicylique extrait par l'éther en milieu acide chlorhydrique, puis pour contrôle, le dosage de cet acide diiodosalicylique par pesée du rouge de Lautemann.

Nous avons effectué le dosage de l'aluminium à l'état d'oxyde O^3Al^2 .

Le diiodo-3.5-salicylate neutre de zinc



obtenu par précipitation entre le diiodosalicylate de sodium (2 mol.) et le sulfate de zinc SO^4Zn , 7 OH^2 donne les réactions des sels de zinc. Ce sel est très peu soluble.

Nous avons fait l'analyse de ce sel de deux manières : a) on a dosé le zinc à l'état d'oxyde après décomposition du sel par l'acide chlorhydrique et déterminé l'acide diiodosalicylique ainsi séparé et extrait par l'éther par pesée du rouge de Lautemann ; b) puis le zinc a été dosé à l'état d'oxyde après transformation directe du sel en carbonate de zinc au moyen de carbonate de sodium et le diiodosalicylate de sodium formé a été évalué par pesée du rouge de Lautemann.

L'iodo-5-salicylate neutre de manganèse



a été obtenu en faisant réagir à chaud un léger excès de carbonate manganeux CO^3Mn , OH^2 , sur une suspension d'acide iodosalicylique dans l'eau, ou mieux dans l'action du sulfate manganeux SO^4Mn , 4 OH^2 sur l'iodosalicylate de baryum.

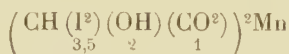
Nous n'avons pas pu préparer ce sel par précipitation de l'iodosalicylate de sodium au moyen du sulfate manganeux.

Ce sel cristallisé en aiguilles blanches est soluble dans 50 p. d'eau ; il est soluble dans l'alcool. Il possède les réactions des sels de manganèse.

Une première analyse de ce sel comprend le dosage par pesée de l'acide iodosalicylique retiré par l'éther après décomposition du sel par l'acide chlorhydrique et le dosage, sur la même prise d'essai, du manganèse par transformation du chlorure de manganèse en oxyde salin O^4Mn^3 que l'on a pesé.

Une deuxième analyse renferme le dosage du manganèse par pesée de O^4Mn^3 formé avec OMn provenant de la décomposition du sel par la soude et le dosage de l'acide iodosalicylique par pesée du rouge de Lautemann obtenu avec l'iodosalicylate de sodium de la prise d'essai.

Le diiodo-3.5-salicylate neutre de manganèse



obtenu en décomposant le diiodosalicylate de sodium par le sulfate de manganèse est cristallisé en fines aiguilles, blanches, insolubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool fort.

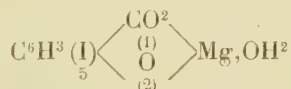
Il fournit les réactions des sels manganeux.

Dans une première analyse de ce sel, nous avons déterminé l'acide diiodosalicylique par pesée après son extraction par l'éther en milieu chlorhydrique et le manganèse à l'état d'oxyde salin O^4Mn^3 sur la solution chlorhydrique de chlorure manganoux.

Dans une deuxième analyse, on a dosé le manganèse à l'état de O^4Mn^3 après transformation du sel en carbonate manganoux au moyen du carbonate de sodium.

Enfin nous avons, dans une troisième analyse, dosé le manganèse à l'état de O^4Mn^3 par calcination du sel.

L'iodo-5-salicylate basique de magnésium



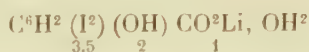
que nous avons préparé avec l'iodo-5-salicylate de baryum et le sulfate de magnésium cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool.

En suspension dans l'eau, il donne avec le perchlorure de fer la réaction des salicylates; avec l'eau de baryte il fournit de l'oxyde de magnésium.

L'analyse que nous avons faite de ce sel renferme le dosage du magnésium par pesée de l'oxyde OMg après transformation de ce sel en carbonate de magnésium au moyen du carbonate de sodium et le dosage, par pesée du rouge de Lautemann, de l'acide iodosalicylique fait sur la moitié de la solution d'iodosalicylate de sodium. Ce dernier dosage a été contrôlé par pesée de l'acide iodosalicylique extrait

par l'éther sur l'autre moitié de la solution d'iodosalicylate de sodium acidulée par l'acide chlorhydrique.

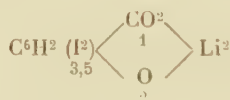
Le diiodo-3.5-salicylate de lithium



obtenu facilement en faisant réagir le carbonate de lithium sur l'acide diiodosalicylique en suspension dans l'eau est en cristaux blancs, très solubles dans l'eau et l'alcool. Il est décomposé par une solution d'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure de sodium en chlorure de lithium et acide diiodosalicylique ou diiodosalicylate de sodium tous deux peu solubles.

Nous avons déterminé la proportion du lithium de ce sel par pesée du sulfate de lithium après incinération et calcination en présence d'acide sulfurique. Cette analyse a été complétée par le dosage de l'acide diiodosalicylique en pesant le rouge de Lautemann obtenu avec le sel et une solution de carbonate de sodium et aussi par un dosage d'iode.

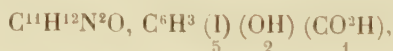
Nous n'avons pas pu obtenir le diiodo-3.5-salicylate basique de lithium



CHAPITRE III

Nous avons pu préparer quelques sels organiques de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique.

L'iodo-5-salicylate d'antipyrine



obtenu en faisant réagir à chaud des proportions équimoléculaires d'acide iodosalicylique et d'antipyrine, tous deux en solution dans l'alcool, est cristallisé en aiguilles blanches, fusibles à 126°, solubles dans l'alcool, le chloroforme.

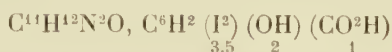
L'eau chaude l'hydrolyse en partie et on peut identifier les produits de l'hydrolyse : l'acide iodosalicylique et l'antipyrine.

Ce sel est soluble dans une solution de carbonate de sodium : addi-

tionne-t-on la solution alcaline maintenue au bain-marie d'un excès de solution d'iode ioduré, on obtient le rouge de Lautemann.

Nous avons effectué le dosage de l'iode par le procédé à la chaux.

Nous avons préparé le diiodo-3.5-salicylate d'antipyrine



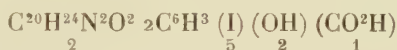
de la même manière que le sel précédent. Il est plus difficile à obtenir et le rendement est médiocre.

Il est en petits cristaux blancs, légèrement jaunes, solubles dans l'alcool, le chloroforme, le benzène à chaud. Il fond à 114°. Ce sel est hydrolysé dans l'eau bouillante moins facilement que l'iodo-5-salicylate d'antipyrine.

Il peut aussi être transformé en rouge de Lautemann quand on traite sa solution dans le carbonate de sodium par un excès d'iode ioduré.

Son analyse, comme celle du sel précédent, comprend seulement le dosage de l'iode.

L'iodo-5-salicylate neutre de quinine



a été obtenu en faisant réagir à chaud l'hydrate de quinine



(1 mol.) sur une solution d'acide iodo-5-salicylique (2 mol.) dans l'alcool.

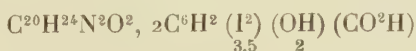
Sel cristallisé en aiguilles brillantes, teintées en jaune fusibles à 166°, solubles dans le chloroforme, moins solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène.

Il est lévogyre. En solution à 1 gr. o/o dans l'alcool à 95° le pouvoir rotatoire spécifique est :

$$\alpha_D = -82.5 \text{ (A} = -1.039'; l = 2; T = 21.0).$$

Son analyse comprend le dosage de l'iode qui a été effectué par le procédé à la chaux et le dosage de la quinine par pesée après extraction par l'éther.

Nous avons préparé le diiodo-3.5-salicylate neutre de quinine

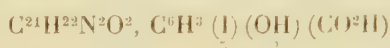


en ajoutant 1 mol. d'hydrate de quinine à une solution chaude de 2 mol. d'acide diiodosalicylique dans l'alcool.

Le sel est en cristaux jaunes pâle, réfringents. Il fond à 195-196° en se décomposant. Il est peu soluble dans les solvants organiques usuels. Cette faible solubilité nous a empêché de déterminer son pouvoir rotatoire spécifique.

L'iode a été déterminé par le procédé à la chaux, la quinine par pesée après extraction par l'éther.

L'iodo-5-salicylate neutre de strychnine



a été obtenu par double décomposition entre l'iodo-5-salicylate de sodium (2 mol.) et le sulfate neutre de strychnine (1 mol.).

Ce sel est cristallisé en cristaux rhomboédriques, blancs nacrés, qui brunissent dès 210°, fondent à 218° en se décomposant.

Il est très peu soluble dans l'eau et les solvants organiques, le chloroforme excepté.

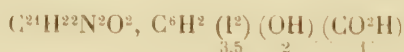
Il est dextrogyre; c'est là une propriété imprévue, car on pensait que ce sel serait lévogyre comme le sulfate de strychnine.

En solution à 1 gr. 024 dans 25 cm³ de chloroforme, son pouvoir rotatoire spécifique est :

$$\alpha_D = + 8^{\circ}05 \quad (\Lambda = + 0^{\circ}40'; l = 2; T = 19^{\circ}).$$

Nous avons dosé l'iode par le procédé à la chaux et la strychnine par pesée après extraction par le chloroforme et purification au moyen du benzène.

Le diiodo-3.5-salicylate neutre de strychnine



a été préparé en faisant réagir une solution aqueuse de diiodosalicylate de sodium (2 mol.) sur une dissolution de sulfate neutre de strychnine (1 mol.) dans l'eau.

Ce sel est formé de cristaux blancs, réfringents. Il brunit à 210° et fond à 212° en se décomposant.

Il est assez soluble dans le chloroforme; il est moins soluble dans l'alcool, le benzène; il est insoluble dans l'éther.

Ce sel est dextrogyre; son pouvoir rotatoire spécifique déterminé

sur une solution chloroformique contenant 1 gr. 701 de sel desséché pour 25 cm³ de chloroforme, est :

$$\alpha_D = + 13\frac{1}{4}' \text{ à } 21^\circ.$$

Son analyse comprend le dosage de l'iode par le procédé à la chaux et le dosage par pesée de la strychnine.

Ce sel étant très riche en carbone, on obtient dans ce procédé de dosage de l'iode une solution azotique d'iodure de calcium mélangée d'une grande quantité de charbon, lequel rend les lavages difficiles. Ce fait explique peut-être le peu de concordance de nos résultats.

Il est vraisemblable aussi que ce sel cristallise avec une ou deux molécules d'eau qu'il ne perd pas à 103°.

VU : *Le Président,*
J. BOUGAULT.

VU : *Le Doyen de la Faculté,*
PAUL GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- BIRBAUM et REINDERN. — *D. ch. G.*, 1882, t. 15, p. 458.
- BOUGAULT (J.). — *Jour. Pharm. et Chim.*, 1908, 6, t. 28, p. 145.
- BRENANS (P.) et GIROD (Ch.). — *C. R.*, 1928, t. 186, p. 185.
- BRENANS (P.) et PROST (C.). — *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1226 et 1924, t. 178 p. 1010.
- BRENANS (P.) et RAPILLY (B.). — *C. R.*, 1931, t. 193, p. 55.
- COFMAN (V.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1920, t. 50 (2), p. 296.
- DEMOLE. — *D. ch., G.*, 1874, t. 7, p. 1436.
- DIMROTH (Otto). — *D. Ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2873.
- KEKULÉ. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1864, t. 131, p. 221.
- LAUTEMANN. — *Lieb. Ann.*, 1861, t. 120, p. 299.
- LIECHTI. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1869-1870, suppl. 7, p. 133.
- MILLER. — *Ann. der Chem.*, 1883, t. 220, p. 118.
- PROST (C.). — *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1924.
- WESELSKY. — *Ann. der Chem.*, 1874, t. 174, p. 99.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
PLAN	2
PREMIÈRE PARTIE	5
Historique	5
DEUXIÈME PARTIE :	
CHAPITRE PREMIER. — <i>Généralités</i>	12
Préparation de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique	12
CHAPITRE II. — <i>Préparation de quelques sels minéraux de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique</i>	18
a) Iodo-5-salicylate neutre de mercure	19
b) Diiodo-3.5-salicylate neutre de mercure	21
c) Diiodo-3.5-salicylate neutre de bismuth	22
d) Diiodo-3.5-salicylate neutre d'aluminium	24
e) Diiodo-3.5-salicylate de zinc	26
f) Iodo-5-salicylate de manganèse	28
g) Diiodo-3.5-salicylate de manganèse	31
h) Iodo-5-salicylate de magnésium	33
i) Diiodo-3.5-salicylate de lithium	35
CHAPITRE III. — <i>Préparation de quelques sels organiques de l'acide iodo-5-salicylique et de l'acide diiodo-3.5-salicylique</i>	38
a) Iodo-5-salicylate d'antipyrine	38
b) Diiodo-3.5-salicylate d'antipyrine	39
c) Iodo-5-salicylate neutre de quinine	41
d) Diiodo-3.5-salicylate neutre de quinine	42
e) Iodo-5-salicylate neutre de strychnine	43
f) Diiodo-3.5-salicylate neutre de strychnine	45
CONCLUSIONS	48
BIBLIOGRAPHIE.	57

SORTI DES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE BARNÉOUD
= LAVAL (FRANCE) =

